

Untersuchung, Weiterentwicklung und Adaption prozessanalytischer Methoden zur Erkennung von Kontaminationen beim Recycling von Altholz

Von der Fakultät für Lebenswissenschaften

der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig

zur Erlangung des Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

genehmigte

D i s s e r t a t i o n

von Dirk Mauruschat

aus Freiberg

1. Referent:	apl. Professor Dr. Tunga Salthammer
2. Referent:	Professor Dr. Karl-Heinz Gericke
eingereicht am:	28.01.2015
mündliche Prüfung (Disputation) am:	22.04.2015

Druckjahr 2015

Vorveröffentlichungen der Dissertation

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Fakultät für Lebenswissenschaften, vertreten durch den Mentor der Arbeit, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

Publikationen

D. Mauruschat, A. Schumann, P. Meinlschmidt, J. Gunschera, T. Salthammer, *Application of gas chromatography - field asymmetric ion mobility spectrometry (GC-FAIMS) for the detection of organic preservatives in wood*, International Journal for Ion Mobility Spectrometry, 17 (1), 1-9, **2014**.

D. Mauruschat, B. Plinke, J. Aderhold, J. Gunschera, P. Meinlschmidt, T. Salthammer, *Application of near-infrared spectroscopy for the fast detection and sorting of wood-plastic composite and waste wood treated with wood preservatives*, Wood Science and Technology, **eingereicht am 16.10.2014**.

Tagungsbeiträge

P. Meinlschmidt, R. Briesemeister, D. Mauruschat, *Modern sorting techniques for increasing the share of recovered wood in particleboard production*, 9th European Wood-based Panel Symposium, Hannover, **2014**.

D. Mauruschat, J. Aderhold, B. Briesemeister, P. Meinlschmidt, B. Plinke, *Schnellerkennung von Holzschutzmitteln beim Recycling von Altholz mit GC-FAIMS, RFA und NIRS*, Deutsche Holzschutztagung (ISBN 978-3-95404-767-3), Braunschweig, **2014**.

A. Schirp, A. Hellmann, B. Plinke, D. Mauruschat, *Stoffliches Recycling von Wood-Polymer Composites (WPC, Holz-Kunststoff-Verbundwerkstoffen)*, Umweltschutz in der Holzwerkstoffindustrie, Göttingen, **2014**.

D. Mauruschat, J. Aderhold, B. Plinke, P. Meinlschmidt, *NIR Spectral Imaging for the In-line Detection of Preservatives in Recovered Wood*, Application of NIR spectroscopy for wood science and technology research (ISBN 9788890406478), San Michele all'Adige (Italien), **2014**.

D. Mauruschat, A. Schumann, *Schnellerkennung organischer Holzschutzmittel mit GC-FAIMS*, 5. Anwendertreffen Ionenmobilitätsspektrometrie, Essen, **2014**.

D. Mauruschat, B. Plinke, P. Meinlschmidt, *Sortierung von Altholz mit Nahinfrarotspektroskopie*, 8. Interdisziplinäres Doktorandenseminar (ISBN 879-3-9816380-1-1), BAM, Berlin, **2014**.

D. Mauruschat, A. Schumann, P. Meinlschmidt, J. Gunschera, T. Salthammer, *Application of gas chromatography - field asymmetric ion mobility spectrometry (GC-FAIMS) for the detection of organic preservatives in wood*, International Society of Ion Mobility Spectrometry (ISIMS) – conference, Boppard, **2013**.

M. Asbach, D. Mauruschat, B. Plinke, *Understanding multi-spectral images of wood particles with matrix factorization*, Optical Characterization of Materials (OCM), Karlsruhe, **2013**.

D. Mauruschat, B. Plinke, *Sortierung von Altholz mit NIR-Spectral-Imaging*, 8. Kolloquium Prozessanalytik (ISBN 978-3-9816380-1-1), Berlin, **2012**.

Posterbeiträge

D. Mauruschat, B. Plinke, P. Meinlschmidt, *NIR-Spektroskopie zur Sortierung von Holz und Kunststoffen*, 8. Interdisziplinäres Doktorandenseminar, BAM, Berlin, **2014**.

D. Mauruschat, B. Plinke, *Sortierung von Altholz mit NIR-Spectral-Imaging*, 8. Kolloquium Prozessanalytik, Berlin, **2012**.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Januar 2012 bis Januar 2015 am Fraunhofer-Institut für Holzforschung (Wilhelm-Klauditz-Institut WKI) in Braunschweig angefertigt und im Rahmen eines internen Programmes der Fraunhofer Gesellschaft (Fördernummer 823 791) gefördert.

Meinem Mentor Herrn Prof. Dr. Tunga Salthammer danke ich für die interessante Themenstellung und die Betreuung, genauso wie Herrn Peter Meinschmidt und Herrn Dr. Jan Gunschera. Ihnen gilt besonderer Dank für die zahlreichen Treffen und konstruktiven Diskussionen, die zum Fortschritt dieser Arbeit entscheidend beigetragen haben.

Herrn Prof. Dr. Karl-Heinz Gericke danke ich für die Übernahme des Koreferats und Herrn Prof. Dr. Uwe Schröder für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Ausdrücklich danken möchte ich auch den Kollegen des Fraunhofer WKI, wie z. B. Dr. Jochen Aderhold, Robert Briesemeister, Alexander Omelan, Dr. Burkhard Plinke und Friedrich Schlüter, ohne deren tatkräftige Unterstützung diese Arbeit nicht denkbar gewesen wäre.

Herrn Dr. Achim Schumann von der Firma Schumann Analytics aus Einbeck danke ich für die fruchtbare Kooperation, dank derer ein nicht unbeträchtlicher Teil der Ergebnisse der Ionenmobilitätsspektroskopiemessungen zu Stande kam. Den besuchten Holzwerkstoffproduzenten und Altholzaufbereitern möchte ich für den Einblick in die industrielle Praxis und für die Bereitstellung von Proben danken.

Nicht zuletzt danke ich meiner Familie und meinen Freunden für deren Rückhalt, die aufmunternden Worte und das in mich gesetzte Vertrauen.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	IV
1. Einleitung	1
1.1. Hintergrund.....	1
1.2. Ziele dieser Arbeit	3
1.3. Nutzen dieser Arbeit	5
1.4. Abgrenzung dieser Arbeit.....	7
2. Theoretische Grundlagen	9
2.1. Altholzverordnung.....	9
2.2. Zusammensetzung von Altholz	11
2.3. Analysemethoden	13
2.3.1. Grundlagen der Ionenmobilitätsspektrometrie	13
2.3.2. Grundlagen der Nahinfrarotspektroskopie	16
2.3.3. Anforderungsprofil und vergleichende Betrachtungen	21
2.4. Prozessanalytik	23
2.5. Chemometrie	26
2.5.1. Spektrenvorverarbeitung	26
2.5.2. Multivariate Datenanalyse.....	29
3. Stand der Technik.....	34
3.1. Anwendung der Ionenmobilitätsspektrometrie	34
3.2. Anwendung der Nahinfrarotspektroskopie.....	36
3.3. Anwendung weiterer analytischer Methoden	37
4. Experimentelles	41
4.1. Proben.....	41
4.1.1. Holzschutzmittelwirkstoffe	41
4.1.2. Dotierte Holzproben, Laborproben	43
4.1.3. Reale Altholzproben.....	44

4.1.4.	Wood-Plastic Composite	46
4.1.5.	Probenvorbereitung für Ionenmobilitätsspektrometriemessungen.....	47
4.2.	Konfiguration Ionenmobilitätsspektrometrie	49
4.3.	Konfiguration Nahinfrarotspektroskopie.....	51
4.3.1.	Messsystem mit Hyperspektralkamera.....	51
4.3.2.	Miniaturisiertes Spektroskop.....	53
4.3.3.	Sortieranlage.....	54
4.4.	Durchführung der Referenzanalytik	55
5.	Ergebnisse und Diskussion.....	57
5.1.	Analysenergebnisse der Referenzmethoden	57
5.2.	Ionenmobilitätsspektrometrie	58
5.2.1.	Voruntersuchungen	58
5.2.2.	Identifikation von Holzschutzmitteln mit GC-FAIMS	60
5.2.3.	Unterscheidung von behandeltem und unbehandeltem Holz mit GC-FAIMS ..	63
5.2.4.	Unterscheidung von Holzarten mit GC-FAIMS	65
5.2.5.	Quantifizierung von Holzschutzmitteln mit GC-FAIMS	66
5.2.6.	FAIMS-Messungen ohne chromatographische Vortrennung.....	70
5.3.	Nahinfrarotspektroskopie	75
5.3.1.	Unterscheidung von WPC	75
5.3.2.	Sortierung von WPC	80
5.3.3.	Vergleich dreier NIR-Spektroskope.....	83
5.3.4.	Unterscheidung der Bestandteile eines Holzfensters	85
5.3.5.	Sortierung einer konventionellen Altholzmischfraktion	88
5.3.6.	Charakterisierung einzelner Holzschutzmittelwirkstoffe.....	90
5.3.7.	Erkennung von holzschutzmittelbehandeltem Holz.....	92
5.3.8.	Sortierung von holzschutzmittelbehandeltem Holz	98
5.3.9.	Unterscheidung von Holzarten.....	101
5.3.10.	Quantifizierung von Holzschutzmittelwirkstoffen	104

6. Zusammenfassung	108
7. Ausblick	110
8. Literaturverzeichnis.....	112
Anhang	A1

Abkürzungsverzeichnis

17.BIm-SchV	Siebzehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes	DVB	Divinylbenzol
A	Ausbeute	ECD	Electron capture detector (Elektroneneinfangdetektor)
Abb.	Abbildung	EEG	Erneuerbare-Energien-Gesetz
Abk.	Abkürzung	EPA	Environmental protection agency (Amerikanische Bundesumweltbehörde)
Abs	Absolut	EU	Europäische Union
ACQ	Alkaline copper quat	Fa.	Firma
ACZA	Ammoniacal copper zinc arsenate	FAIMS	Field asymmetric ion mobility spectrometry (Ionenmobilitätsspektrometrie im elektrischen Feld hoher Feldstärken mit Wellenfunktionen asymmetrischer Form)
Aliph.	Aliphatisch	GC	Gaschromatographie
Alt-holzV	Altholzverordnung	HDO	Bis-(N-cyclohexyldiazadioxy)
Arom.	Aromatisch	HF	Fluorwasserstoff (und deren Salze im Holzschutz)
AU	Arbitrary unit (geräte- und einstellungsspezifische Einheit mit meist nur bedingt vergleichbaren Werten)	HPLC	High performance liquid chromatography (Hochleistungsflüssigchromatographie)
CBA	Copper boron azole	HSI	Hyperspectral imaging (Hyperspektrale Bildgebung)
CF	Chrom-Fluor-Salze	IC	Ionenchromatographie
CFA	Chrom-Fluor-Arsen-Salze	ICP-	Inductively coupled plasma optical emission spectrometry
CFB	Chrom-Fluor-Bor-Salze	OES	
CK	Chrom-Kupfer-Salze	IMS	Ionenmobilitätsspektrometrie
CKA /	Chrom-Kupfer-Arsen-Salze (im Englischen für Kupfer Abk. C)	IPBC	3-Iodprop-2-in-1-ylbutylcarbamate
CCA		IR	Infrarot
CKB	Chrom-Kupfer-Bor-Salze	KrWG	Kreislaufwirtschaftsgesetz
CKF	Chrom-Kupfer-Fluor-Salze	Laser	Light amplification by stimulated emission of radiation
CKFZ	Chrom-Kupfer-Fluor-Zink-Salze	LDA	Lineare Diskriminanzanalyse
CV	Compensation voltage (Kompensationsspannung)		
D	Deutschland		
DDT	„Dichlordiphenyltrichlorethan“ = 1,1,1-Trichlor-2,2-bis-(4-chlorophenyl)ethan		
DF	Dispersionsfeld		
DIBt	Deutsches Institut für Bautechnik		
Dt.	Deutsch		

LIBS	Laser-induced breakdown spectroscopy	R	Reinheit
LVF	Linear-variabler Filter	Rel.	Relativ
MDF	Mitteldichte Faserplatte	RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
MLR	Multiple lineare Regression	ROI	Region of interest (Auswahlbereich)
MS	Massenspektrometrie	S/N	Signal-to-noise (Signal-Rausch)
Nd:YAG	Neodym dotierter Yttrium-Aluminium-Granat (Laser)	Sek.	Sekundär
NIPALS	Nonlinear iterative partial least square	SF	Fluorsilikate
NIR	Nahes Infrarot / Nahinfrarot-	SPME	Solid-phase microextraction (Festphasenmikroextraktion)
NIRS	Nahinfrarotspektroskopie	SVOC	Semi-volatile organic compounds (schwerflüchtige organische Verbindungen)
NWG	Nachweisgrenze	Tab.	Tabelle
OEM	Original equipment manufacturer (Originalausrüstungshersteller)	UV	Ultraviolett
OSB	Oriented strand boards	Vis	Visible (sichtbares Licht)
PAK	Polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe	VOC	Volatile organic compounds (flüchtige organische Verbindungen)
PC	Principal component (Hauptkomponente)	WPC	Wood-plastic composite (Holz-Kunststoff Verbundwerkstoff)
PCA	Principal component analysis (Hauptkomponentenanalyse)		
PCB	Polychlorierten Biphenyle		
PCN	Polychlorierte Naphthaline		
PCP	Pentachlorphenol		
PCR	Principal component regression (Hauptkomponentenregression)		
PDMS	Polydimethylsiloxan		
PE	Polyethylen		
PLA	Polylactid		
PLS	Partial least square (Regression)		
PP	Polypropylen		
Prim.	Primär		
PTR-MS	Protonentransferreaktion-Massenspektrometrie		
PVC	Polyvinylchlorid		
Quats	Quartäre Ammoniumverbindungen		

1. Einleitung

1.1. Hintergrund

Prognosen zu Folge (Abb. 1) wird es in den kommenden Jahren in der Holzwerkstoffindustrie zu einer Versorgungslücke des Rohstoffes Holz kommen^[1]. Der Grund ist die steigende Nachfrage nach Holz, auch in anderen Bereichen. Eine Kompensation des Bedarfs durch den Anstieg des Holzeinschlags wird aufgrund limitierter natürlicher Vorkommen nur begrenzt möglich sein. Folglich ist es sinnvoll, bislang wenig genutzte Holzfraktionen nutzbar zu machen, so z. B. den Sekundärrohstoff Altholz. Jedes Jahr fallen in Deutschland ca. acht Millionen Tonnen Altholz an^[1]. Davon wird lediglich ein Drittel stofflich genutzt, fast ausschließlich zur Herstellung von Spanplatten^[2].

Differenz zwischen Holzangebot und -nachfrage in Mio. m³

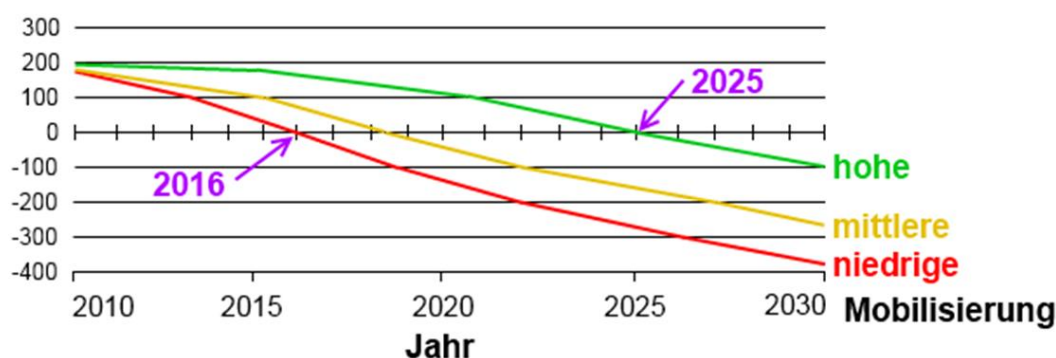


Abb. 1: Prognose der Differenz zwischen potentiellen Angebot und potentieller Nachfrage des Rohstoffes Holz in der Europäischen Union nach Mantau^[1] entsprechend dreier Szenarien der Mobilisierung

Der Großteil der anfallenden Holzabfälle wird energetisch verwertet^[3]. Die gesetzlich und finanziell geförderte Energieerzeugung aus nicht-fossilen Brennstoffen wie Holz durch das Erneuerbare-Energien-Gesetz (EEG)^[4] hat zu einer Verschärfung der Konkurrenzsituation zwischen der thermischen und der stofflichen Verwertung von Biomasse geführt. Dabei ist zu beachten, dass belastete Hölzer, die z. B. Schwermetalle oder Holzschutzmittel enthalten, nur in Verbrennungsanlagen zur Strom- und/oder Wärmeerzeugung genutzt werden dürfen^[5], die nach der Siebzehnten Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (17. BImSchV)^[6] zugelassen sind. Diese sind mit umfangreichen technischen Vorkehrungen zur Abgasreinigung (entsprechender Filtertechnik und Nachverbrennung) ausgestattet um zu vermeiden, dass Schadstoffe in großen Mengen in die Umwelt gelangen. Durch die Novellie-

rungen des EEG in den Jahren 2004 und 2012 wurde die Förderung altholzverstromender Neuanlagen mit Inbetriebnahme ab dem 01.01.2013 eingestellt, wobei die Vergütungssätze für die Verbrennung von Altholz in Altanlagen durch die neueste Novellierung im Jahr 2014 weiter angestiegen sind. Derzeit sind mehr als ausreichend Müllverbrennungsanlagen vorhanden, um die gesetzlichen Vorgaben zur Beseitigung von Altholz zu erfüllen. Auch aus diesem Grund ist in Deutschland der Export von Altholz von untergeordneter Bedeutung^[7]. Zudem vermindern lange Transportwege den finanziellen und ökologischen Nutzen erheblich. Dass eine Erhöhung des Anteils stofflich genutzten Altholzes für die Spanplattenproduktion möglich ist, zeigen andere Länder der EU wie Italien (95%), Dänemark (67%) oder das Vereinigte Königreich (53%)^[2]. Hierbei spielt die nationale Gesetzgebung eine wichtige Rolle. In Deutschland gibt es relativ strenge Auflagen des Abfallrechts, allen voran durch die Altholzverordnung (AltholzV)^[8]. So werden z. B. Grenzwerte festgelegt und Fraktionen hinsichtlich ihrer Herkunft von der stofflichen Verwertung kategorisch ausgeschlossen (siehe Kapitel 2.1). Die Grundsätze zur umweltverträglichen Bewirtschaftung von Abfall wurden im Kreislaufwirtschaftsgesetz (KrWG)^[9] festgehalten. In diesem Gesetz findet sich auch die Abfallhierarchie (Abb. 2) wieder. Nach dieser Priorisierung soll Altholz vor der energetischen Verwertung stofflich genutzt werden, wenn möglich sogar mehrfach. Eine solche Kaskadennutzung führt dazu, dass der im Holz gebundene Kohlenstoff lang in fester Materie gebunden bleibt und erst am Ende des Nutzungszyklus‘ durch Verbrennung des Werkstoffs als CO₂ freigesetzt wird. Der Anteil an zu beseitigendem Altholz ist gegenüber dem potentiell verwertbarem verschwindend gering. Dies betrifft vor allem mit polychlorierten Biphenylen (PCB) belastetes Altholz, welches unter entsprechenden Auflagen verbrannt werden muss^[8]. Die Deponierung von Altholz ist aufgrund des hohen Anteils verwertbarer organischer Stoffe verboten^[4, 7, 10-11].



Abb. 2: Abfallhierarchie

Für Abfall des relativ neuen Werkstoffs Wood-Plastic Composite (WPC) gibt es noch keine Strategie zur Sammlung und stofflichen Nutzung. Es fallen bislang nur geringe Mengen an. Hohe Wachstumsraten seit Beginn der neunziger Jahre und das Erreichen des Endes der Nutzungsphase von WPC der „ersten Generationen“ lassen die Fragen zur Entsorgung dringlicher werden. Nach der Nutzung wird dieser Holz-Kunststoff-Verbundwerkstoff als Altholz eingestuft, wenn er einen Holzanteil von $> 50\%$ aufweist. Sofern kein PVC oder Holzschutzmittel enthalten sind, darf sogenanntes *end-of-life* WPC (WPC, das nach der Nutzungsphase als Sekundärrohstoff anfällt) ohne eine weitere Aufbereitung stofflich genutzt werden. Es ist schwer vorstellbar, dass dieser thermoplastische Werkstoff, wie anderes Altholz auch, in großen Mengen bei der Herstellung von Spanplatten Anwendung finden wird. Daher gilt es Alternativen zu finden. Ergebnisse aktueller Forschung^[12] weisen darauf hin, dass es technologisch möglich ist, *end-of-life* WPC ohne eine Verminderung der Produktqualität zu recyceln, d.h. zur Herstellung neuer WPC-Produkte zu verwenden. Die Voraussetzung dafür ist aber, dass es sortenrein vorliegt.

1.2. Ziele dieser Arbeit

Das Hauptziel dieser Arbeit ist es, prozessanalytische Technologien zu eruieren, um Kontaminationen im Altholz zu detektieren. Dazu werden zwei bereits bekannte Methoden der instrumentellen Analytik, die Ionenmobilitätsspektrometrie (IMS) und die Nahinfrarotspektroskopie (NIRS) untersucht, weiterentwickelt und auf den Prozess der Altholzaufbereitung adaptiert. Die Kenntnis der chemischen Zusammensetzung des Altholzes ist von Interesse, da mit Hilfe dieser Information und geeigneter Separationstechniken Fremdstoffe abtrennbar sind. Bislang unzureichend genutzte, hochbelastete Altholzfraktionen enthalten einen nicht unbeträchtlichen Anteil verwertbaren Holzes, das es kontaminationsfrei zu gewinnen gilt. Hierdurch soll der Anteil stofflich genutzten Altholzes erhöht werden. Dafür bedarf es moderner Sortiermaschinen, die mit chemischer Analytik ausgestattet sind und Fremdstoffe wie Holzschutzmittel oder Kunststoffe erkennen und automatisch entfernen können.

Im ersten Teil wird eine spezielle Technik der IMS, die Ionenmobilitätsspektrometrie im „asymmetrischen Hochfeld“ (*field asymmetric ion mobility spectrometry* - FAIMS) in Kopplung mit der Gaschromatographie (GC) untersucht. Hierbei ist die Analyse organischer Holzschutzmittelwirkstoffe in möglichst kurzer Zeit von Interesse. Dazu muss im Voraus überprüft werden, ob sich diese schwerflüchtigen organischen Verbindungen (*semi-volatile organic compounds* - SVOC)^[13] unter moderaten Bedingungen in die Gasphase überführen lassen und ein Transfer in das Analysegerät mittels Festphasenmikroextraktion (*solid-phase*

microextraction - SPME) möglich ist. Die Kombination aus SPME und GC-FAIMS zur Headspace-Analyse der ausgewählten Pestizide stellt ein Novum dar. Ein Ziel ist die Identifizierung einzelner Wirkstoffe im komplexen Gemisch natürlicher und zugesetzter Holzinhaltsstoffe. Die Quantifizierung dieser ist ebenfalls von Interesse, auch im Hinblick auf die Bestimmung der Nachweisgrenzen und der Kontrolle gesetzlicher Grenzwerte. Für die spätere automatisierte Sortierung von Altholz ist die Unterscheidung von unbehandeltem und mit Holzschutzmitteln behandeltem Holz essentiell. Aus diesem Grund wird getestet, inwieweit sich diese grundlegende Differenzierung, auch anhand der Wirkstoffsignale, durchführen lässt. Eine besondere Herausforderung stellt die Verkürzung der Analysenzeit dar. Für eine kontinuierliche Prozessüberwachung ist eine Erkennung in Echtzeit notwendig, d. h. die kurze Zeit, die der Materialstrom benötigt um die Wegstrecke zwischen der Schadstofferkennung und -abtrennung zurückzulegen, muss ausreichend sein, um die Analyse vollständig durchzuführen. Es wird untersucht, welche Maßnahmen dafür erforderlich sind und inwieweit das mit dieser Methode möglich ist.

Im zweiten Teil wird die Nahinfrarotspektroskopie zum Erreichen folgender Ziele angewandt: Für eine möglichst hochwertige stoffliche Nutzung von *end-of-life* WPC ist es unerlässlich, dass das Material sortenrein vorliegt. Daher wird überprüft, ob WPC unterschiedlicher Kunststofftypen im NIR differenzierbar und auf Grundlage dieser Erkennung im Anschluss automatisch sortierbar ist. Weitere Untersuchungen werden die Unterscheidung und Abtrennung von Materialien wie Glas, Metall und Kunststoffen vom Altholz zum Ziel haben. Ein weiteres Anliegen ist die Charakterisierung einiger ausgewählter organischer und anorganischer Holzschutzmittelwirkstoffe. Bisher gibt es in der Literatur kaum Informationen zu den Reflexionsspektren dieser Verbindungen. Es wird untersucht, ob sich die charakteristischen Signale in den Spektren von Hölzern wiederfinden, die mit diesen Wirkstoffen behandelt sind. Zudem wird überprüft, ob sich die Pestizide im Holz mittels NIRS quantifizieren lassen. Das Ziel ist es, Unterscheidungsmerkmale zwischen unbehandeltem Holz und mit Holzschutzmitteln behandeltem Holz zu finden. Diese auf den NIR-Spektren basierte Differenzierung wird genutzt, um die pneumatische Separation in einer NIR-Sortieranlage zu steuern, auch bei unterschiedlich feuchtem Holz, was in der Vergangenheit häufig zu Problemen geführt hat. Nicht zuletzt wird auf Grundlage von Vergleichsmessungen die Eignung von drei verschiedenen NIR-Spektroskopen unter dem Aspekt der Applikation zur Schnellerkennung von Kontaminationen beim Altholzrecycling bewertet.

1.3. Nutzen dieser Arbeit

Die Sortierung von Altholz zur Verminderung des Schadstoffpotentials ist v. a. für die Hersteller von Holzwerkstoffen, allen voran den Spanplattenproduzenten von Interesse. Letztere nutzen große Mengen an Altholz^[2]. Dabei kommt hauptsächlich gering belastetes Material zum Einsatz, das rein mechanisch behandelt wurde oder lediglich mit Leim, Lack und Farbe vermischt vorliegt. Diese Fraktionen sind hochwertiger und damit teurer als hochbelastetes Altholz, welches zusätzlich halogenorganische Beschichtungsstoffe oder Holzschutzmittel enthält. Der Ansatz ist nunmehr, hochbelastete Fraktionen aufzubereiten, um das darin enthaltene unbelastete Holz stofflich nutzbar zu machen. Dadurch kann ein Teil der teureren Rohstoffe wie Frischholz oder Altholz hoher Qualität durch ehemals stark belastetes Altholz ersetzt werden. Die Nachfrage nach Altholz ist derart groß, dass für vorgebrochene Fraktionen der geringsten Belastung bis zu 50 €/t Erlös für den Aufbereiter entsteht, wohingegen für ihn Kosten in Höhe von bis zu 20 €/t für die Entsorgung holzschutzmittel- und PVC-haltiger Holzabfälle anfallen^[14]. Neben dem finanziellen Benefit geht damit ein ökologischer Nutzen einher. Dadurch profitiert am Ende nicht nur der Produzent, sondern auch der Konsument altholzbasierter Produkte. Für viele Erstaufbereiter („Sammler“) von Altholz ist die hier untersuchte erweiterte Art der Aufbereitung nicht wirtschaftlich. Es handelt sich um ein dezentrales Netzwerk kleiner Betriebe und Außenstellen, für die sich die Anschaffung einer Sortieranlage für die bewirtschafteten Mengen an Holz nicht rentiert. Im bestehenden Prozess der Altholzaufbereitung folgen nach den „Sammlern“ die Verwerter von Altholz. Es ist vorteilhafter mit der intensiven Aufbereitung an dieser Stelle anzuknüpfen, weil die Materialströme entsprechend größer sind. Zudem wird bei den altholzverwertenden Firmen das Eingangsmaterial bereits mit Trenntechniken aufbereitet, die jedoch auf einfachen mechanischen und physikalischen Prinzipien beruhen. Es ist von Nutzen, diese konventionelle Aufbereitung um Sortierschritte zu ergänzen, die nach der Detektion der chemischen Beschaffenheit des Prozessstromes weitere Kontaminationen entfernen.

Untersuchungen haben gezeigt, dass es aus produktionstechnischer Sicht und im Hinblick auf die Qualität der Endprodukte keine Gründe gibt, warum Altholz nicht auch in anderen Holzwerkstoffen wie Mitteldichten Faserplatten (MDF)^[15], Wood-Plastic Composite (WPC)^[16] oder Oriented Strand Boards (OSB) eingesetzt werden sollte. Die hier beschriebenen Vorteile durch die Nutzung einst kontaminierter Altholzfraktionen, die auch in der Produktvermarktung verwertbar sind, bieten zusätzliche Anreize diese Bereiche auszubauen. Ein Grund, warum diese Vorgehensweise bislang nicht übergreifend praktiziert wird, ist möglicherweise in dem fehlenden finanziellen Druck zu sehen. Durch die prognostizierte Versorgungslücke des

Rohstoffes Holz wird sich dieser in den kommenden Jahren jedoch erhöhen. Zudem schreckt die Einführung der chemischen Analytik zur Überwachung der Grenzwerte aufgrund der im Vergleich zu anderen Ländern strengeren gesetzlichen Auflagen einige Firmen ab.

Auch in den gering belasteten Altholzfraktionen, die bislang stofflich verwertet werden, findet sich ein nicht unbeträchtlicher Teil an Verunreinigungen, der die Produktqualität negativ beeinflusst. Neben den gesetzlichen Mindestanforderungen an die Überwachung der Schadstoffbelastung setzen daher viele Firmen vermehrt auf freiwillige Selbstkontrolle. Zurzeit finden diese Maßnahmen zur Qualitätssicherung stichprobenartig statt. Mithilfe der angestrebten Technologien ist eine kontinuierliche und umfassende Überwachung des Herstellungsprozesses durchführbar. Dadurch wird die Wahrscheinlichkeit einer Kontamination des aus Altholz hergestellten Werkstoffs signifikant reduziert. Die Verbesserung der Aufbereitung von Altholz bietet einen Anreiz auch für diejenigen Firmen, die momentan aus Prinzip kein Altholz nutzen, da sie sicherstellen müssen, dass keine Schadstoffe durch die Nutzung von Sekundärrohstoffen in das Endprodukt gelangen.

Der Einsatz von Altholz zur Herstellung von Aktivkohle, Holzkohle oder zur Umwandlung in Synthesegas zur Herstellung von Plattformchemikalien in Bioraffinerien ist ebenfalls möglich, spielt aber in Deutschland marktbedingt nur eine untergeordnete Rolle. Für diese Bereiche ist der Rohstoff Holz zu teuer und dessen Zusammensetzung nicht optimal (zu variabel und mit wechselnden Anteil an Fremdstoffen). Eine aufwändige Aufbereitung des Rohmaterials ist hierbei, aufgrund der Existenz günstigerer alternativer organischer Reststoffe, bislang nicht rentabel.

Ein zusätzlicher Aspekt betrifft die vorgeschriebene Getrennthaltung von Abfallströmen. Entsprechend der Altholzkategorien müssen räumlich getrennte Lager betrieben werden. Durch eine automatisierte Sortierung des Materials zur Abtrennung von Schadstoffen, ist es nicht mehr notwendig Altholz der verschiedenen Kategorien getrennt zu lagern. Dadurch können Lagerraum und die damit verbundenen Kosten reduziert werden. Die vorherige Abtrennung hochgradig belasteten Materials wie Bahnschwellen oder Leitungsmasten ist aber weiterhin unerlässlich, da es sonst zu einer Querkontamination von stark kontaminierten auf gering belastete Teile kommt.

Die in Deutschland etablierte Vorgehensweise, schwach belastete Altholzfraktionen stofflich und hochbelastete energetisch zu nutzen, wird in einigen anderen Ländern ungleich praktiziert. Zum Beispiel wird in Frankreich v. a. unbelastetes Altholz verbrannt, weil in den Verbrennungsanlagen eine aufwändige Abgasreinigung häufig nicht vorhanden ist. Damit ist eine Verbrennung von kontaminiertem Material als kritisch anzusehen. Das heißt, auch hier kön-

nen Kosten gespart werden, indem ein Teil des schwach belasteten Holzes durch günstigeres, aufbereitetes, ehemals hochbelastetes Altholz ersetzt wird. Diese Vorgehensweise ist entgegen der in dieser Arbeit postulierten Strategie zur Bevorzugung der stofflichen Nutzung von Altholz vor der thermischen. In diesen Ländern ist es ökologisch aber immer noch sinnvoller die kontaminierten Altholzfraktionen thermisch zu nutzen als sie, wie häufig praktiziert, zu deponieren oder schadstoffbelastete Holzwerkstoffe daraus herzustellen. Das heißt, auch für die thermischen Verwerter ist eine vorherige Altholzaufbereitung nach der Detektion von Schadstoffen mittels chemischer Schnellerkennungsverfahren von Vorteil.

1.4. Abgrenzung dieser Arbeit

Diese Arbeit beschäftigt sich im Schwerpunkt mit den zur Detektion von Störstoffen benötigten prozessanalytischen Methoden beim Recycling von Altholz. Es wird ausdrücklich darauf hingewiesen, dass hier nicht auf die verfahrenstechnische Umsetzung dieser Trennung eingegangen wird. Zum einen ist darunter die Sortiertechnik zu verstehen, das heißt in welcher Art und Weise die Partikel voneinander getrennt werden (mechanisch, pneumatisch, magnetisch, etc.). In der Industrie etablierte Sortiervverfahren z. B. beim Kunststoff- oder Metallrecycling zeigen, dass die physische Trennung von Partikeln bereits verlässlich umgesetzt wurde, so dass diese hier nicht mehr näher untersucht werden muss. Zum anderen wird auf die Techniken zur Entschichtung und Abtrennung belasteten Altholzes^[17], seien sie chemischer oder mechanischer Natur, hier nicht näher eingegangen, auch wenn sie im Rahmen desselben Projekts^[3, 18-19] untersucht wurden. Dieser Bereich bedarf zwar näherer Betrachtung, der wichtigste und damit prozessbestimmende Schritt der Aufbereitung ist jedoch in der Detektion von Kontaminationen zu sehen. Wenn es nicht gelingt, die damit einhergehenden Herausforderungen zu bewältigen, dann sind Untersuchungen zur Auftrennung sehr innig verbundener Stoffgemische nicht mehr notwendig.

Des Weiteren ist diese Arbeit keine Machbarkeitsstudie, da eine solche neben der Prüfung und Entwicklung der technischen Voraussetzungen, die hier umfassend durchgeführt wurden, weitere Aspekte wie der Markt- und Risikoanalyse oder auch der organisatorischen, zeitlichen und rechtlichen Umsetzbarkeit einschließt. Diese Punkte sind im Allgemeinen nicht Gegenstand einer Doktorarbeit, die durch neue Erkenntnisse zum Fortschritt der Wissenschaft beiträgt, sondern eher als Anwendung bereits bekannter Arbeitsmethoden anzusehen.

Zur Analyse von Kontaminationen im Altholz gibt es eine Reihe anerkannter Referenzverfahren^[8, 20]. Einige dieser Verfahren wurden hier angewandt. Der Schwerpunkt liegt jedoch auf Detektionstechniken, die sich in den Prozess der Altholzaufbereitung integrieren lassen,

d. h. mindestens so schnell ein Analyseergebnis und damit ein Klassifizierungskriterium als Steuerbefehl erzeugen, wie es die Materialstromgeschwindigkeit zulässt. Diese Voraussetzung ist bei den „klassischen“ Methoden der instrumentellen Analytik nicht gegeben, weshalb sie zum Erreichen der formulierten Ziele ungeeignet sind und nicht im Fokus dieser Arbeit stehen. Da selbst einige Schnelltests, wie z. B. solche mit Farbindikatoren (titrimetrisch oder photometrisch), Dünnschichtchromatographie oder Immunoassay-Methoden diese Voraussetzung ebenfalls nicht erfüllen, wurden auch diese nicht eruiert. Zudem war es nicht möglich, alle zum Zweck der Schnellerkennung von Kontaminationen im Altholz geeigneten Methoden genau zu überprüfen. Vielmehr wurden zwei Detektionstechniken sorgfältig ausgewählt und im Detail untersucht, die am vielversprechendsten sind.

Bei der Auswahl der Proben wurde bewusst auf hochgradig belastetes Altholz wie Bahnschwellen oder Leitungsmasten verzichtet. Einerseits sind diese organoleptisch relativ einfach zu identifizieren und bedürfen keiner aufwendigen chemischen Analytik. Andererseits sind diese Materialien meist druckimprägniert d. h. der Holzschutz ist tief in den Werkstoff eingedrungen. Demnach ist der Anteil an kontaminationsfreiem und damit stofflich verwertbarem Altholz zu gering, als dass eine Trennung lohnenswert ist.

2. Theoretische Grundlagen

2.1. Altholzverordnung

Seit 01.03.2003 gilt in Deutschland die „Verordnung über Anforderungen an die Verwertung und Beseitigung von Altholz“ oder kurz die Altholzverordnung (AltholzV). Danach versteht man unter Altholz die Gesamtheit des Industrierestholzes und Gebrauchtholzes. Das schließt Holzwerkstoffreste und Verbundwerkstoffe mit ein, die einen Holzanteil von > 50% aufweisen. Nicht unter den Begriff Altholz fallen Nebenprodukte, z. B. Holzreste, die beim Sägevorgang entstehen und ohne zusätzliche Vorbehandlung weiter verwendet werden. Entsprechend der enthaltenen Verunreinigungen wurden Altholzkategorien (Tab. 2) festgelegt^[7-8]. Die Einteilung erfolgt visuell nach der Herkunft, dem Einsatzgebiet oder der Verwendung. Auch die organoleptische Prüfung (nach Aussehen und Geruch) auf Fremdstoffe wird angewandt.

Tab. 1: Grenzwerte für Hackschnitzel bei der stofflichen Verwertung von Altholz^[8]

Element/Verbindung	As ^a	Pb ^a	Cd ^a	Cr ^a	Cu ^a	Hg ^a	Cl ^b	F ^b	PCP ^c	PCB ^c
Konzentration [mg/kg]	2	30	2	30	20	0,4	600	100	3	5

Detektion mit ^a Atomabsorptionsspektrometrie, ^b Ionenchromatographie (IC) oder ^c Gaschromatographie mit Elektroneneinfangdetektor (GC-ECD) nach der AltholzV^[8]

Für die stoffliche Verwertung als Holzwerkstoff ist Altholz der Kategorien AI, AII und nach weitgehender Abtrennung der Beschichtungen auch AIII Holz vorgesehen. Zudem müssen zehn Grenzwerte eingehalten werden (Tab. 1). Die zur Überwachung notwendige chemische Analytik umfasst eine aufwendige Probenvorbereitung mit Zerkleinerung, Trocknung und verschiedenen Aufschluss- bzw. Extraktionsverfahren und der Detektion mit mindestens drei verschiedenartigen Analysegeräten^[8]. Durch die Änderungen im KrWG und EEG wird es in nächster Zeit voraussichtlich auch bei der AltholzV zu einer Novellierung kommen. Abgesehen von Österreich und Großbritannien gibt es in anderen Ländern kein Äquivalent, das der deutschen Altholzverordnung entspricht^[21].

Tab. 2: Altholzkategorien^[8]

Altholz- kategorie	Beschreibung	Beispiele
A I	Naturbelassenes und rein mechanisch behandeltes Altholz	Naturbelassenes Vollholz, Verschnitt, Paletten aus Vollholz (z. B. Europalette), Transportkisten aus Vollholz, Obst- und Gemüsekisten, Kabeltrommeln nach 1989, Vollholzmöbel
A II	Behandeltes Altholz (z. B. verleimt, gestrichen, beschichtet oder lackiert)	Holzwerkstoffe, Paletten aus Holzwerkstoffen, Transportkisten aus Holzwerkstoffen, Verschalung, Dielen, Innentüren, Deckenpaneele, Möbel aus Holzwerkstoffen
A III	Mit halogenorganischen Stoffen (insbesondere PVC) beschichtetes Altholz	Mit PVC beschichtete Möbel, Sperrmüll (Mischsortiment)
A IV	Mit Holzschutzmitteln behandeltes Altholz und Altholz welches die zugelassenen Grenzwerte (Tab. 1) überschreitet	Bahnschwellen, Leitungsmasten, Hopfenstangen, Rebpfähle, Munitionskisten, Kabeltrommeln vor 1989, Konstruktionshölzer für tragende Teile (z. B. Dachstuhl), Holzfachwerk, Fenster, Außentüren, Imprägnierte Hölzer aus dem Garten- und Landschaftsbau, imprägnierte Gartenmöbel, Sortimente aus der Landwirtschaft, Industriefußböden, Kühltürme, Altholz aus dem Wasserbau, Altholz von abgewrackten Schiffen und Waggonen, Brandholz, Feinfraktion aus der Aufarbeitung von Holzwerkstoffen
PCB-Altholz	Altholz, das polychlorierte Biphenyle enthält	Dämm- und Schallschutzplatten

2.2. Zusammensetzung von Altholz

Die Kenntnis der Zusammensetzung von Altholz ist für die Analyse der Schadstoffe und der Auswahl der dafür notwendigen Erkennungsmethoden von Bedeutung. Altholz ist ein vergleichsweise inhomogener Stoffstrom. Je nach Einsatzgebiet und Verwendungszweck wurde der Rohstoff Holz mehr oder weniger stark bearbeitet und mit anderen Materialien vermischt. Häufig sind folgende Fremdstoffe zu finden: Beton, Bodenmaterial, Farbe, Gips, Glas, Kunststoffe, Lack, Leim, Metallteile, Papier, Pappe, Putz, Steine und Tapeten. Eine weitere wichtige Stoffgruppe potentieller Kontaminationen stellen die Holzschutzmittel dar. Diese bestehen aus einem oder mehreren Wirkstoffen, Lösungsmitteln, Pigmenten und Additiven. Es gibt eine Reihe von Pestiziden, die im Bereich Holzschutz v. a. vor Insekten (Insektizide) und vor Pilzen (Fungizide) schützen. Die Stoffe lassen sich in die Gruppen der wasserlöslich anorganischen (Tab. 3), der lösemittelhaltig organischen (Tab. 4) und der auf Basis von Steinkohlenteerölen hergestellten Holzschutzmittel einordnen^[22-29].

Tab. 3: Wasserlösliche/wasserbasierte Holzschutzmittelwirkstoffe^[20, 22, 26, 29]

Element	Beispiele von Verbindungen
As	As ₂ O ₅ , As ₂ O ₃
B	H ₃ BO ₃ , Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O, Na ₂ B ₈ O ₁₃ ·4H ₂ O
Cr	K ₂ Cr ₂ O ₇ , Na ₂ Cr ₂ O ₇ ·2H ₂ O, [NH ₄] ₂ Cr ₂ O ₇ , CrO ₃ : Fixierungsmittel, keine Pestizide
Cu	CuSO ₄ ·5H ₂ O, CuO, CuCO ₃ ·Cu(OH) ₂
F	KHF ₂ , [NH ₄]HF ₂ , [NH ₄] ₂ SiF ₆ , NaF, CuSiF ₆ , MgSiF ₆ , Zn[SiF ₆]·6H ₂ O
Hg	HgCl ₂ : Kyanisierung
K	K-HDO: statt K auch Cu oder Al, diese sind aber nicht wasserlöslich
Sn	SnCl ₂
Zn	Zn[SiF ₆]·6H ₂ O, ZnO, Zn[C ₈ H ₁₅ O ₂] ₂

Üblich sind auch Kombinationen von Elementen in Holzschutzmittelpräparaten, wie z. B. CF, CFA, CFB, CK, CKA, CKB, CKF, CKFZ, HF oder SF – Salze. Deren Abkürzungen sind z. T. nicht übereinstimmend mit denen aus dem Periodensystem der Elemente: C= Chrom (im Englischen C auch für Kupfer), F= Fluor, A= Arsen, K= Kupfer, B= Bor, H= Wasserstoff, S= Silikat, Z= Zink. Außerdem gibt es sogenannte Quats (quartäre Ammoniumverbindungen) wie oligomeres Betain oder Benzalkoniumchlorid, die, genau genommen zu den organischen Stoffen zählen, aber in Wasser löslich sind.

Tab. 4: Organische Holzschutzmittelwirkstoffe^[20, 22, 25-26, 29]

Gruppe	Vertreter
Benzoylharnstoffe	Diflubenzuron, Flufenoxuron
Carbamate	Benomyl, IPBC (3-Iod-2-propinylbutylcarbamate), Fenoxycarb
Chlororganische Wirkstoffe	DDT ("Dichlordiphenyltrichloroethan"), p-Dichlorbenzol, Endosulfan, Lindan, PCP (Pentachlorphenol)
Metallorganische Verbindungen	Al-HDO (Bis-(N-Cyclohexyldiazoniumdioxy)), Cu-HDO, Phenyl-Hg-Verbindungen, Zinnorganyle wie z. B. TBTO (Tributylzinnoxid)
Neonikotinoide	Acetamiprid, Imidacloprid, Thiamethoxam
Nitrophenole	Dinoseb, Dinobuton, Dinocap
Polychlorierte Naphthaline (PCN)	75 Kongenere
Pyrethroide	Bifenthrin, Cyfluthrin, Cypermethrin, Deltamethrin, Permethrin, Silafluofen
Sulfonamide	Dichlofluanid, Tolyfluanid
Thiophosphorsäureester	Parathion, Phoxim, Chlorpyrifos
Triazole	Cyproconazol, Propiconazol, Tebuconazol
Weitere	Furmecyclox

Auf Steinkohleteeröl basierende Mittel stellen eine der ältesten Maßnahmen zum Schutz von Holz in der Industrie dar. Mittlerweile ist erwiesen, dass mehrere darin enthaltene Stoffe negative Auswirkungen auf Mensch und Umwelt haben, weshalb deren Einsatz stark eingeschränkt wurde. Ein Beispiel ist das karzinogene Benzo[a]pyren aus der Gruppe der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK)^[30]. Dieses dient als Leitsubstanz beim PAK-Nachweis, wie auch die 16 von der amerikanischen Bundesumweltbehörde festgelegten Verbindungen (EPA-PAK)^[31]. Nichtsdestotrotz handelt es sich bei Teerölpräparaten wie Carbolin/Carbolineum um die wirksamsten bekannten Holzschutzmittel, weshalb sie in Ausnahmefällen und aufgrund fehlender gleichwertiger Alternativen, wie z. B. zum Schutz von Bahnschwellen, weiterhin zum Einsatz kommen^[8, 26, 32].

Weitere Pestizide wie PCP, DDT, Sn-Organyle, Hg- und As-Verbindungen wurden verboten^[20]. Einige der in Tab. 3 und Tab. 4 genannten Stoffe sind zwar nicht verboten, werden aber aus marktbedingten Gründen nicht mehr eingesetzt. Alle bauaufsichtlich zugelassenen Holzschutzmittel werden in einer Übersicht vom Deutschen Institut für Bautechnik

(DIBt) veröffentlicht^[25]. Privatpersonen als Anwender können aber auch auf nicht bauaufsichtlich zugelassene Präparate zurückgreifen. Insgesamt ergibt sich demnach ein sehr breites Spektrum an eingesetzten und damit potentiell in Altholz enthaltenen Holzschutzmitteln. Die Vielfaltigkeit des chemischen Aufbaus dieser Verbindungen stellt eine Herausforderung an die notwendige Analytik dar. Ebenso wie die niedrigen Anwendungskonzentrationen, die je nach Anwendungsverfahren (Tauchen, Streichen, Druckimprägnieren...) variieren. Im behandelten Holzwerkstoff findet sich der Wirkstoff im Bereich von 5 mg/kg bis 10 000 mg/kg (*mg/kg-Bereich*) wieder^[26]. Eine Übersicht der zu erwartenden Konzentrationen der Wirkstoffe im behandelten Holz entsprechend der verwendeten Substanz und des angewendeten Verfahrens wurde u. a. von Schoknecht et al.^[26] veröffentlicht. Im Laufe der Nutzung des Holzwerkstoffs kann es zu einem signifikanten Rückgang der eingebrachten Holzschutzmittelmengen kommen. Ursachen dafür sind z. B. Auswaschung, Ausgasung, Erosion und biologischer, chemischer oder photochemischer Abbau. Bei einem Befall des Holzes mit Pilzen oder Insekten werden die Wirkstoffe verbraucht. Durch den massiven Einsatz von Pestiziden in der Vergangenheit und dadurch, dass einige dieser Stoffe persistent (schwer abbaubar) sind, kommen sie ubiquitär (in der gesamten Umwelt verteilt) vor. Das heißt, selbst in eigentlich naturbelassenem Holz können geringe Mengen dieser Wirkstoffe enthalten sein. Übliche Hintergrundkonzentrationen wurden z. B. von Lay und Marutzky^[20] zusammengetragen.

Bei der Gruppe der polychlorierten Biphenyle (PCB) handelt es sich ausdrücklich nicht um Holzschutzmittelwirkstoffe, sondern in den für Altholz relevanten Bereichen um Additive in Lacken, Klebstoffen, Kittungen und Dichtungsmassen, sowie um Trägersubstanzen für Insektizide und Imprägnier- bzw. Flammschutzmittel^[27]. Auch bei einigen früher aus PCB-belasteten Altholz hergestellten Holzwerkstoffen, vor allem Platten aus Holzwolle des Typs *Heraklith*, sind mit erhöhter Wahrscheinlichkeit polychlorierte Biphenyle enthalten.

2.3. Analysemethoden

2.3.1. Grundlagen der Ionenmobilitätsspektrometrie

Die Ionenmobilitätsspektrometrie (IMS) wurde in den 1970er Jahren entwickelt, damals unter dem Namen Plasmachromatographie^[33]. Im Laufe der Zeit wurde sie auch als Gasphasenelektrophorese oder time-of-flight ion mobility spectrometry (TOF-IMS) bezeichnet^[34]. Anwendung fand die Methode vor allem im Militär- und Sicherheitsbereich^[35]. So existieren weltweit tausende IMS-Geräte zum Zweck von Sicherheitskontrollen an Flughäfen. Dabei wird das Gepäck des Reisenden auf Spreng- und Kampfstoffe hin untersucht^[36]. Auch der

Nachweis von Drogen wird mit Ionenmobilitätsspektrometern durchgeführt^[34]. Neben diesen sehr populären Anwendungen gibt es eine Reihe weiterer. So wird IMS z. B. bei der Diagnostik von Lungenerkrankungen wie Sarkoidose und Lungenkrebs eingesetzt^[37]. Bei der Herstellung von Pharmaka im Batch-Verfahren wurde die Technik appliziert, um die Reinheit der Reaktionsbehälter zu überprüfen, damit eine Verschleppung von Kontaminationen hin zur nächsten Produktionscharge vermieden wird. Auch in der Lebensmittelindustrie konnte IMS erfolgreich appliziert werden, z. B. zur Überprüfung des Ursprungs von Olivenöl zum Schutz vor Nachahmung geschützter regionaler Marken^[38]. Die Ionisation des Analyten lässt sich mit IMS unter vergleichsweise milden Bedingungen (d. h. geringer Fragmentierung) durchführen, weshalb das Verfahren auch Anwendung in der Bioanalytik fand.

Der prinzipielle Aufbau eines Ionemobilitätsspektrometers ist in Abb. 3 dargestellt. Gase können direkt über einen Membraneinlass in das Gerät gepumpt werden. Feststoffe oder Flüssigkeiten werden über Thermodesorption oder Laserdesorption in die Gasphase überführt. Auch der Einsatz konventioneller GC-Injektoren hat sich bewährt. Nach dem Probeneinlass müssen die Moleküle ionisiert werden. Als Ionisationsquelle werden radioaktive β -Strahler (^{63}Ni , ^3H , ^{241}Am), UV-Strahler zur Photoionisation, Laser, Elektronenspraysionisations(ESI)-Geräte oder Apparate zur Koronaentladung genutzt. Dabei wird der Analyt nicht direkt ionisiert (außer bei der Photoionisation), sondern es bilden sich aus den Molekülen des umgebenden Driftgases (im einfachsten Fall Luft) sogenannte Reaktandionen. Welche Prozesse dabei ablaufen, wird in der Literatur^[34-35] unter dem Begriff *atmospheric pressure chemical ionization* (APCI) beschrieben. Die hochreaktiven positiven $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ und negativen Reaktandionen $(\text{H}_2\text{O})_n\text{O}_2^-$ bilden mit dem Analyten in Folge von Ladungsübertragungsreaktionen eine Reihe von Produktionen. Deshalb resultiert meist aus einer Spezies an Analyten ein Spektrum an Signalen. Die eigentliche Trennung der Ionenspezies findet bei der konventionellen IMS in einer Driftröhre statt. In dieser wird ein elektrisches Feld konstanter Stärke ($\sim 200 \text{ V/cm}$) erzeugt, das die Teilchen in Richtung des Detektors beschleunigt. Dieser Bewegung entgegen strömt das Driftgas, wodurch es zur Kollision der Ionen mit den Driftgasbestandteilen kommt und die Ionen abgebremst werden. Dieser Vorgang der Be- und Entschleunigung wiederholt sich mehrfach, in dessen Folge sich für jede Ionenspezies eine charakteristische Driftzeit über die Trennstrecke hinweg einstellt. Das heißt, die verschiedenartigen Ionen kommen nacheinander am Detektor (Faradayplatten oder MS) an. Diese Ionenmobilität ist abhängig von Molekülgröße und -aufbau, Polarisierbarkeit, Dipolmoment, Protonen- bzw. Elektronenaffinität, Ionisierungspotential und Bindungsenergie. In der Literatur wird die stoffspezifische Größe K_0 angegeben, die sich wie folgt berechnet^[34]:

$$v_D = K \cdot E$$

$$K_0 = K \cdot \left(\frac{p_1}{p_0} \cdot \frac{T_0}{T_1} \right)$$

(v_D = Driftgeschwindigkeit, K = Ionenmobilitätskonstante, E = elektrische Feldstärke, K_0 = reduzierte Ionenmobilitätskonstante, p_1 = Messdruck, p_0 = Normaldruck = 101,325 kPa, T_0 = Normaltemperatur = 273,15 K, T_1 = Messtemperatur)

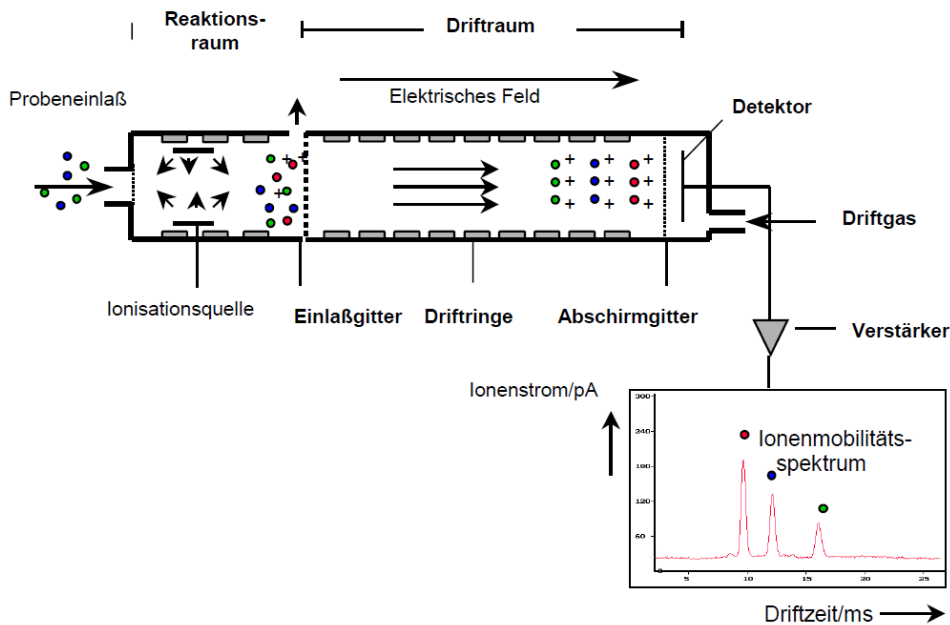


Abb. 3: Schematischer Aufbau und Funktionsprinzip eines Ionenmobilitätsspektrometers (IMS) nach Schumann^[35]

Field asymmetric ion mobility spectrometry (FAIMS) ist eine spezielle Technik der konventionellen IMS, die seit den 1990er Jahren kommerziell verfügbar ist. Sie geht auf umfangreiche Arbeiten von Buryakov, Nazarov und Guevremont zurück^[39-42]. Die Methode ist auch unter den Namen Differentielle Ionenmobilitätsspektrometrie (DMS/DIMS) bekannt. Die prinzipielle Funktionsweise (Abb. 4) unterscheidet sich von der konventionellen IMS vor allem in der Trennung der Ionen^[43-45]. So wird bei FAIMS der Effekt genutzt, dass die Ionenbeweglichkeit von der elektrischen Feldstärke abhängig ist^[40]. Die Ionen werden zwischen zwei nah beieinander liegende Elektroden gebracht, an denen ein elektrisches Feld anliegt. Die elektrische Feldstärke wird in asymmetrischer Wellenform geändert und erreicht maximale Werte von mehr als 10 000 V/cm. Ein weiterer Unterschied zur TOF-IMS ist, dass der Gasstrom in Richtung des Detektors verläuft. Durch diesen Aufbau vollzieht jede Ionenspezies ihre eigene oszillierende Bewegung in Richtung der Elektroden. Die Trennstrecke ist sehr viel kürzer, weshalb eine kompaktere Bauweise möglich ist. Viele Teilchen kollidieren mit den Elektroden-

platten. Damit die Ionen eine Bahn annehmen, die sie bis zum Detektor führt, wird eine Gleichspannung, die Kompensationsspannung (CV) überlagert. Zur Detektion aller Spezies wird diese Größe in einem bestimmten Intervall variiert. Die CV und die relative elektrische Feldstärke, welche als Dispersionsfeld (DF) bezeichnet wird, sind die zwei wichtigsten Stellgrößen der FAIMS. IMS und FAIMS lassen sich mit anderen Methoden der instrumentellen Analytik wie z. B. der Gaschromatographie (GC), Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC) oder Massenspektrometrie (MS) koppeln^[34].

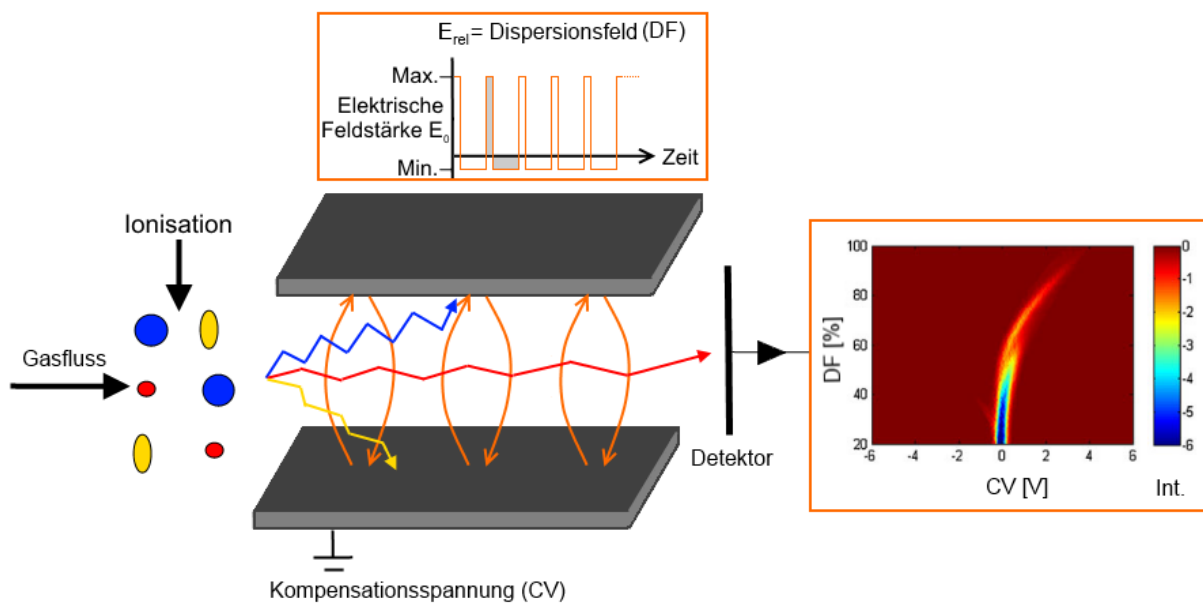


Abb. 4: Schematischer Aufbau und Funktionsprinzip eines FAIMS^{*}

2.3.2. Grundlagen der Nahinfrarotspektroskopie

Die Nahinfrarotspektroskopie (NIRS) ist eine Methode der optischen Spektroskopie^[46-47]. Man unterscheidet dabei zwischen Transmissions-, Emissions- (z. B. Fluoreszenz-), Streuungs- (z. B. Raman-) und Reflexionsspektroskopie (Abb. 5), wobei in dieser Arbeit letztere Technik zum Einsatz kam. Genau genommen wurde bei den verwendeten NIR-Geräten die diffuse Reflexion gemessen. Nach dem Reflexionsgesetz müssen Einfall- und Ausfallwinkel der Strahlung gleichgroß sein, was für glänzende und spiegelnde Oberflächen makroskopisch in Form eines Spiegelbildes einfach festzustellen ist. Bei optisch rauen, d. h. matten Oberflächen gibt es jedoch nicht nur eine Spiegelebene, sondern viele mikroskopisch kleine^[48]. Dabei gilt das Reflexionsgesetz für jede einzelne Spiegelebene weiterhin. Da diese aber unterschiedlich positioniert sind, führt es makroskopisch dazu, dass das Licht nicht nur in eine Richtung reflektiert wird, sondern verteilt in alle Richtungen des Raumes. Ein Teil der Strahlung wird dabei in der Probe absorbiert und kehrt durch Streuprozesse^[48] an die Oberfläche zurück, was

Rückschlüsse auf die chemische Zusammensetzung zulässt. Aus diesem Grund wird die diffuse Reflexion auch als Remission bezeichnet. Die Kubelka-Munk-Theorie beschreibt die dabei auftretenden Reflexions-, Absorptions- und Streueffekte durch ein eindimensionales mathematisches Modell, mit Hilfe dessen eine Quantifizierung der diffus reflektierten Strahlung möglich ist^[47-48]. Meist treten gerichtete und diffuse Reflexion gemeinsam auf. Messtechnisch wird die diffuse Reflexion erfasst, indem man den Detektor senkrecht über der Probenoberfläche installiert und nicht gegenüber im selben Winkel wie die einfallende Strahlung, wie bei der Messung der gerichteten Reflexion (Abb. 5).

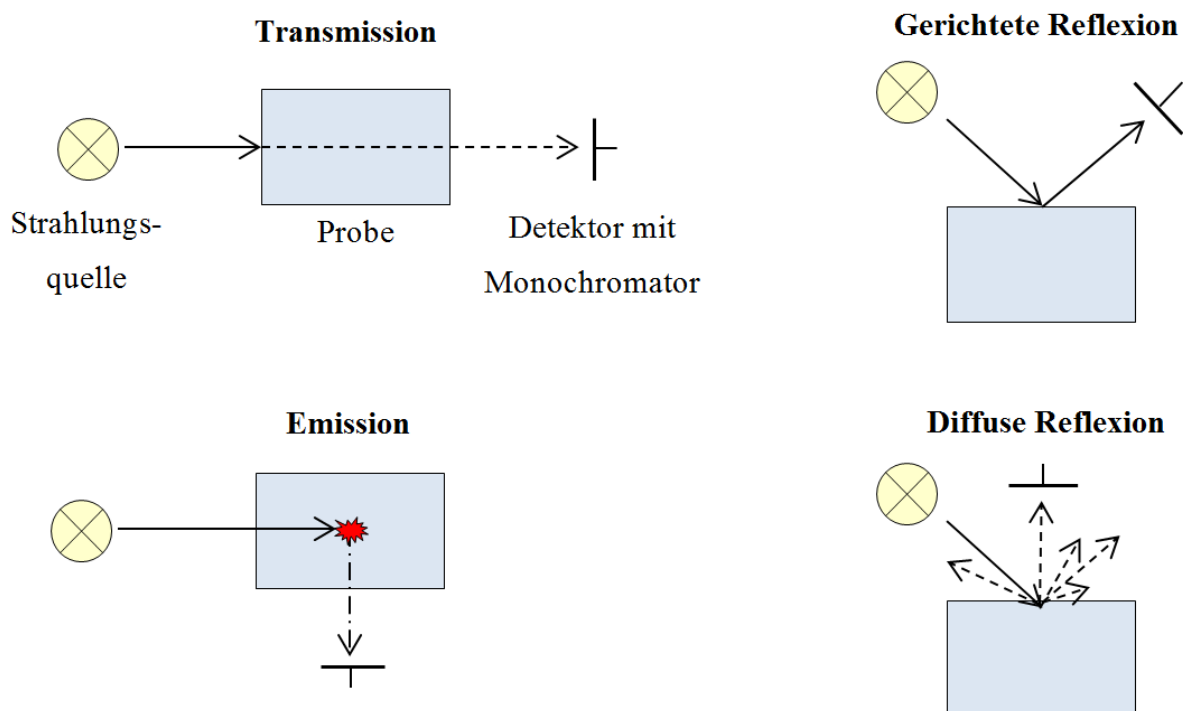


Abb. 5: Messprinzipien der optischen Spektroskopie

Bei der Nahinfrarotspektroskopie wird Strahlung mit Wellenlängen (λ) von 800 nm bis 2500 nm untersucht^[47]. Im elektromagnetischen Spektrum liegt dieser Bereich zwischen der mittleren Infrarotstrahlung¹ mit $\lambda > 2500$ nm und sichtbarem Licht² (Vis) mit $\lambda < 800$ nm^[46]. In der Literatur findet man für NIR-Strahlung seltener (im Vergleich zur IR-Spektroskopie) auch die Angabe der Wellenzahl $\tilde{\nu}$, die den Kehrwert der Wellenlänge darstellt. Diese wird nicht wie die Wellenlänge in Nanometern, sondern in reziproken Zentimetern angegeben.

¹ Strahlung im mittleren Infrarot (IR, genauer: MIR) wird im Bereich von 400-4000 cm⁻¹ (25 000-2500 nm) spektroskopisch genutzt

² Sichtbares Licht liegt im λ -Bereich von etwa 400 nm (violett) bis 780 nm (rot)

Die NIRS ist zudem eine Methode der Schwingungsspektroskopie, da sie auf der Anregung von Molekülschwingungen im oben geschilderten Spektralbereich beruht^[47]. Bei diesen Anregungsenergien werden ebenfalls Rotationen der Moleküle initiiert. Die Feinstruktur der dadurch erzeugten Spektren der Feststoffe lässt sich jedoch im Nahen Infrarot durch breite, sich überlagernde Banden der Molekülschwingungen nicht darstellen und ist daher von untergeordneter Bedeutung. Anders als bei der IR-Spektroskopie, wo im mittleren Infrarot Grundschwingungen wie Valenz- und Deformationsschwingungen angeregt werden, findet man im NIR vor allem Ober- und Kombinationsschwingungen wieder (Tab. 5). Voraussetzung für diese vibratorischen Übergänge, die mit der quantenmechanischen Theorie des anharmonischen Oszillators^[47] beschrieben werden, ist die Änderung des Dipolmoments (Abgrenzung zur Ramanspektroskopie). Die Absorptionsprozesse im *mittleren* Infrarot werden durch die Anregung der Moleküle aus dem vibratorischen Grundzustand ν_0 in den ersten angeregten vibratorischen Zustand ν_1 verursacht. Letzterer befindet sich weiter im elektronischen Grundzustand, um die Technik von anderen wie der ICP-OES klar abzugrenzen. Im NIR werden dagegen Schwingungen angeregt, die nicht nur den ersten angeregten vibratorischen Zustand beschreiben, sondern auch höher angeregte $\nu_2, \nu_3, \nu_4 \dots$ (Oberschwingungen oder auch Oberton). Deren Eintrittswahrscheinlichkeit ist geringer und die Energie der Übergänge in höhere Niveaus ist etwas geringer als das entsprechende Vielfache des Übergangs in den ersten angeregten Zustand. Letztendlich zeichnen sich Oberschwingungen im Vergleich zu Grundschwingungen durch höhere Energien, d. h. niedrigere Wellenlängen aus, die somit im Bereich des NIR liegen. Zudem kommt es durch Addition mehrerer starker IR-Grundschwingung zu Kombinationsschwingungen. Auch hier gilt, dass die resultierende Energie größer ist und damit die Wellenlänge kleiner und auch diese Schwingungen im NIR-Bereich zu finden sind. Eben beschriebene Grundlagen führen dazu, dass NIR-Signale im Vergleich zu IR-Signalen schwächer, breitbandiger und deutlich schwieriger Strukturelementen zuzuordnen sind. Aus diesem Grund und weil es häufig zu großen, schwer handhabbaren Datenmengen kommt, hat man früh begonnen, Chemometrie^[47] zur computergestützten Auswertung einzusetzen (Kapitel 2.5). Eine umfassende Zusammenfassung der Zuordnung der NIR-Banden zu chemischen Strukturelementen des Holzes wurde von Schwanninger et al.^[49] verfasst. In der Primärliteratur wurden dabei meist die Holzinhaltsstoffe Cellulose, Hemicellulose, Lignin und Extraktstoffe untersucht. So finden sich die diversen C-H Schwingungen im gesamten Spektrum des nahen Infrarots. Allein die erste Oberschwingung einer Methylgruppe verursacht bis zu vier Banden^[50]. Daher sind komplexe Proben wie die von Holz mit seinen zahlreichen Inhaltsstoffen schwierig auszuwerten. Die O-H Streckschwingung verur-

sacht ebenfalls ausgeprägte Banden im NIR. Der Einfluss von Wasser auf das NIR-Spektrum von Holz ist daher unverkennbar. Dieser Effekt wurde in der Vergangenheit genutzt, um z. B. die Holzfeuchte zu bestimmen. Er kann aber auch stören, wenn die zwei intensiven Wasserbanden bei ca. 1450 nm und 1900 nm andere Banden überlappen oder überlagern. Die Tiefe, aus der das analytische Signal stammt, variiert je nach Morphologie und Chemie am Messpunkt und ist abhängig von der Wellenlänge. Für Holzpulver wird ein grober Richtwert von bis zu 300 µm Tiefe angegeben^[49]. Demnach handelt es sich bei der NIR-Analyse der diffusen Reflexion um eine Oberflächenanalyse.

Tab. 5: Zuordnung ausgewählter NIR-Banden in [nm] ^[47]

Strukturelement	1. Oberton	2. Oberton	3. Oberton	Kombinationsschwingung
Aliphatische –CH	1700-1800	1150-1210	880-915	2000-2400
Aromatische –CH	1670	1140		2150-2180, 2460
Olefinische –CH	1615-1640	1170-1210	885-920	2140
–CH ₂ –	1735-1795			2320-2330
–CH ₃	1710/1770	1190-1200	870-910	2275
–OH	1460-1600	960	730-745	2100
Wasser	1440-1460	970	740-750	1930-1940
Prim. aliph. –NH ₂	1450, 1550	1000-1040	770-820	1970-2010
Prim. arom. –NH	1450-1500	1020		1972
Sek. –NH–	1490-1545	1010-1040		
Carbonsäuren	1445	1000	800	1890, 2130, 2160, 2200-2300

Nicht nur die chemische Zusammensetzung der Probe, sondern auch deren physikalische Eigenschaften wie Teilchengröße, Rauheit, Porosität und Dichte können Einfluss auf das NIR-Spektrum haben. Auch hier besteht eine Wellenlängenabhängigkeit. So ist bekannt, dass aufgrund erhöhter Streuleistung bei kürzeren Wellenlängen die Morphologie und bei höheren Wellenlängen die Chemie im NIR-Spektrum dominant ist^[47].

Schwarze oder sehr dunkle Materialien sind im nahen Infrarot meist „unsichtbar“. Diese absorbieren einen Großteil der einfallenden Strahlung, sodass nur ein geringer Anteil der Ausgangsstrahlung diffus reflektiert wird. Somit erreicht nicht genügend Nahinfrarotstrahlung, welche Informationen über die Probe erhält, den Detektor. Die von der Probe stammende Strahlung ist dann nicht von der natürlichen Hintergrundstrahlung unterscheidbar und man spricht hierbei auch von einem schlechten Signal/Rausch-Verhältnis (*signal-to-noise(S/N)*)

ratio). Dieser Effekt führt dazu, dass die Erkennung schwarzer Kunststoffe mit NIRS als kritisch anzusehen ist. Andererseits wird dieser Effekt bei der Wahl des Hintergrundmaterials bewusst eingesetzt. Die Förderbänder in NIR-Sortieranlagen bestehen meist aus schwarzem Material (z. B. PVC, PU, Gummi), das sich somit einfach von der darauf transportierten Probe unterscheiden lässt.

Das verwendete Hyperspektralkamera-Messsystem appliziert bildgebende Spektroskopie (*Spectral Imaging*, *Chemical Imaging*), die nach dem *Pushbroom-Imager* Prinzip^[47] arbeitet: Die Probe wird auf einem schwarzen Förderband transportiert und mit Halogenstrahlern im 45°-Winkel beleuchtet. Die diffus reflektierte Strahlung wird senkrecht über dem Förderband von einer Hyperspektralkamera aufgezeichnet. Über eine bildgebende Linse wird das Licht auf einen Einlassschlitz fokussiert, an einem Gitter gebeugt und auf ein zweidimensionales Detektorarray projiziert. Zum einen wird dabei die Förderbandbreite räumlich zerlegt und zum anderen die Strahlung (*hyper*)spektral aufgespalten. Durch die Bewegung der Probe kommt eine weitere räumliche Dimension in Förderrichtung hinzu. Somit ergibt sich eine vierdimensionale Datenmatrix. Bildlich kann man sich diese so vorstellen, dass jedem örtlichen Koordinatenpunkt (definiert durch Länge und Breite auf der Förderbandebene) ein einzelnes NIR-Spektrum zugeordnet wird. Dieses NIR-Spektrum besteht wiederum aus einer Vielzahl von Intensitäten der diffusen Reflexion, die abhängig von der Wellenlänge sind. Zu einem sogenannten Hyperspektralbild gelangt man, indem man die Intensität über alle Wellenlängen separat für jede Ortskoordinate mittelt und diese als Grau- oder als Farbwert darstellt. Dadurch können chemische Unterschiede orts aufgelöst und anschaulich dargestellt werden (Abb. 6).

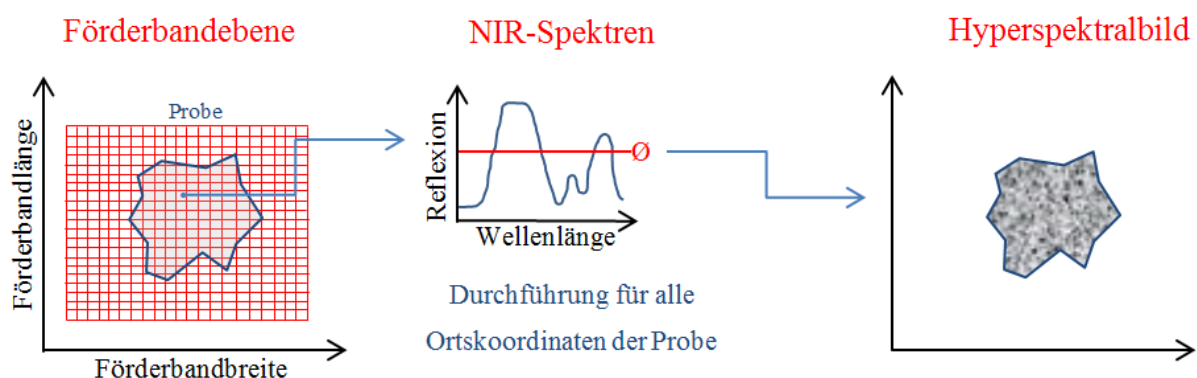


Abb. 6: Modellhafte Beschreibung der Erzeugung eines Hyperspektralbilds bei der bildgebenden Spektroskopie einer beförderten Probe

Die räumliche Auflösung lässt sich durch den Abstand der Probe zum Detektor verändern. Ist die Probe näher am Detektor, so befinden sich darauf mehr Bildpunkte, d. h. die Auflösung erhöht sich. Diese Einstellung wird jedoch kaum geändert, da die verwendete Optik eine feste Brennweite besitzt und das System so konstruiert ist, dass die Förderbandbreite vollständig aufgenommen wird. Dabei ist es vorteilhaft, den Bildbereich etwas größer zu wählen als es die Förderbandbreite notwendig macht, da sich die Randbereiche des Detektors (sowohl die spektralen, als auch die räumlichen) konstruktionsbedingt durch ein signifikant schlechteres S/N-Verhältnis auszeichnen. Die räumliche Auflösung ist außerdem von der Förderbandgeschwindigkeit abhängig. Je langsamer sich die Probe bewegt, durch desto mehr Bildpunkte wird die Probe beschrieben, desto höher die Auflösung. Die Geschwindigkeit lässt sich nicht beliebig drosseln, da ein gewisser Durchsatz, auch im Hinblick auf den großtechnischen Einsatz im Sortierprozess gefordert wird. Deshalb muss bei jeder Sortieraufgabe geprüft werden, welche maximale Förderbandgeschwindigkeit die gewünschte Sortierleistung erbringt. Je höher die Bildrate ist, desto höher ist auch die räumliche Auflösung. Dabei entstehen in kurzer Zeit immense Datenmengen. So werden z. B. beim verwendeten Hyperspektralkamerasystem bei voller Auflösung von 320 x 256 Bildpunkten und bei voller Bildrate von 330 Hz in einer Sekunde ca. 27 Millionen Intensitäten aufgezeichnet. Diese gilt es so schnell zu verarbeiten, dass ein Steuerbefehl an eine Sortiereinheit gesendet wird, die im Abstand von nur wenigen Zentimetern hinter der Detektion installiert ist. Solch große Datenmengen lassen sich im vorgegebenen Zeitrahmen nur mit Hilfe von Chemometrie praktikabel auswerten. Für die Sortierung gilt es eine Ja/Nein-Entscheidung zu erzeugen, mit deren Hilfe die Sortiereinheiten (Düsen, Schieber etc.) gesteuert werden.

2.3.3. Anforderungsprofil und vergleichende Betrachtungen

Bei der Auswahl geeigneter instrumenteller Analytik gibt es eine Reihe von Anforderungen, die hinreichend erfüllt werden müssen (Abb. 7). In dieser Arbeit^[19, 51-53] werden die Nahinfrarotspektroskopie^[12, 54-60] und die Ionenmobilitätsspektrometrie^[61-63] näher untersucht. Diese Techniken weisen folgende Gemeinsamkeiten und Unterschiede auf: Auf den ersten Blick überschneiden sich NIRS und FAIMS bei der Analyse organischer Holzschutzmittel. NIRS ist jedoch zur Spurenanalyse im mg/kg-Bereich eigentlich nicht geeignet. Im Gegensatz dazu lassen sich mit FAIMS auch geringste Wirkstoffkonzentrationen im einstelligen mg/kg-Bereich (oft auch darunter) zuverlässig nachweisen. Auf der anderen Seite können stark mit Holzschutzmitteln kontaminierte Proben zur Überladung des FAIMS‘ führen. Um kontaminierte Teile später bei der Sortierung auf einem Förderband erkennen und von unbelasteten

differenzieren zu können, ist eine orts aufgelöste Messung der chemischen Beschaffenheit zweckmäßig. Dies ist bei NIRS in Form von Hyperspektralkameras (orts aufgelöster Detektor) oder Multiplexern (sequentielle Messung parallel geschaltete Lichtleiter mit einem Spektroskop) gewährleistet. FAIMS nutzt in der Regel nur einen Detektor, der zu zusätzlichem Aufwand zur Etablierung orts aufgelösten Scannens führt. Die Vorteile der NIRS sind, dass die Methode nicht-invasiv, d. h. kontaktlos arbeitet, die Probe für die Analyse weder aufgeschlossen, noch zerstört werden muss, keine gefährliche Strahlung wie Röntgen- oder radioaktive Strahlung zum Einsatz kommt und die Messungen sehr schnell und einfach durchgeführt werden. Zudem wird keine zusätzliche Probenvorbereitung benötigt. Deshalb eignet sich die Methode besonders für Echtzeitmessungen, weshalb man sie in Sortieranlagen implementiert und zum Zwecke der Qualitätssicherung von Prozessen einsetzt. Darüber hinaus sind die Geräte vergleichsweise günstig, zuverlässig und miniaturisierbar. Problematisch ist dunkles Material, was einen Großteil der elektromagnetischen Wellen im NIR absorbiert. Dadurch wird zu wenig Strahlung am Detektor erfasst, wodurch sich nur bedingt Aussagen zur chemischen Beschaffenheit der Probe ableiten lassen. Unterschiedlich feuchtes Material kann die Messungen ebenfalls stören. Die Nachweisgrenze für direkt analysierte einzelne Verbindungen ist im Bereich von 0,1% - 0,5%, abhängig von der enthaltenen funktionellen Gruppe und liegt im Vergleich zur IMS sehr hoch^[49, 64-65]. Die Vorteile von FAIMS sind, dass die Methode sehr niedrige Konzentrationen im ppb_v-Bereich messen kann, relativ günstig ist und nicht in direktem Kontakt mit dem z. T. aggressiven Prozessstrom steht. Zudem wird keine besondere Versorgung mit hochreinen, teilweise brennbaren Gasen wie bei der Gaschromatographie benötigt. Außerdem handelt es sich nicht um eine reine Oberflächenanalyse. Bei der Messung eines Feststoffs wird er erwärmt. Dadurch werden auch Stoffe in die Gasphase transferiert, die dem Spektroskop nicht direkt zugewandt sind, was bei NIRS Voraussetzung für eine Erkennung ist. So werden, bis zu einem gewissen Maße, Verbindungen auch aus tieferen Schichten mobilisiert und dadurch nachgewiesen. Im Gegensatz zur Massenspektrometrie wird kein Ultrahochvakuum benötigt. Aus diesem Grund lassen sich FAIMS-Geräte vergleichsweise kostengünstig und kompakt bauen, wodurch auch ein mobiler Einsatz möglich ist. Nicht zuletzt ist die Bandbreite nachweisbarer Verbindungen im Vergleich zu Elektroneneinfangdetektoren (ECD) größer. Diese besitzen, wie auch das verwendete FAIMS, einen radioaktiven ⁶³Ni-Strahler, der im Umgang und der Zulassung besonderer Achtsamkeit bedarf. Dieser Aufwand wird durch die Substitution der Ionisationsquelle mit bereits verfügbaren nicht-radioaktiven Quellen reduziert. Unterschiedliche Feuchtigkeit kann einen Einfluss auf das Analyseergebnis haben, ist aber im Vergleich zur NIRS von untergeordneter Bedeutung. Sehr hohe Analytkon-

zentrationen führen meist zur Überladung des FAIMS. Dies äußert sich in einem temporären Verlust der Sensitivität. Sie lässt sich durch langwieriges Spülen des Gerätes und der Leitungen wiederherstellen.



Abb. 7: Anforderungsprofil für instrumentelle Analytik zur Erkennung von Kontaminationen beim Recycling von Altholz

2.4. Prozessanalytik

Die Prozessanalytik ist ein Teilgebiet der Analytischen Chemie, das sich mit der Überwachung von Produkteigenschaften während der Herstellung oder Verarbeitung beschäftigt^[47]. Sie kann als Maßnahme der Qualitätskontrolle betrachtet werden. Dabei werden ebenfalls Methoden aus der Verfahrenstechnik, Betriebswirtschaft und Statistik/Mathematik angewandt. Die Taxonomie der Prozessmesstechnik beinhaltet folgende Begriffe, die die Prozessnähe des Analysators beschreiben: off-line, at-line, on-line, in-line und nicht-invasive Analytik (Abb. 8)^[47]. Diese werden nun näher erläutert:

Unter off-line Analytik versteht man die „klassische“, diskontinuierliche Analytik eines Prozesses. An einer bestimmten Stelle, zu einer bestimmten Zeit wird eine Probe genommen und diese in ein Zentrallabor transportiert. In diesem befindet sich hochqualifiziertes Personal, das flexibel verschiedenste analytische Fragestellungen bearbeitet und in geeigneter Umgebung die chemische Zusammensetzung der Probe (und auch physikalische Parameter) untersucht.

Da diese Vorgehensweise relativ langwierig ist, ist eine direkte Prozesslenkung nur schwer durchführbar. Außerdem ist die Übermittlung von Informationen notwendig, was zu zusätzlichem administrativen Aufwand führt.

Bei der at-line Analytik befindet sich in direkter Prozessnähe ein speziell zu diesem Zweck eingerichtetes (dediziertes) Gerät, das nach manueller oder automatischer Probenahme die Untersuchung durchführt. Das heißt, die Messdaten bleiben „im Haus“ und eine Verzögerung der Messung aufgrund niedriger Priorisierung wird vermieden. Im Einzelfall muss geprüft werden, ob das Gerät den Anforderungen an Robustheit, Auslastung und Bedienung/Wartung durch qualifiziertes Personal entspricht.

Die on-line Analytik beinhaltet eine kontinuierliche Überwachung des Prozessstroms, meist über einen Bypass. Dadurch können die Parameter des Prozesses oder des Produkts direkt überwacht werden und ggf. Einstellungen sofort geändert werden. Voraussetzung dafür ist, dass Messung und Auswertung der chemischen Eigenschaften nicht mehr Zeit in Anspruch nehmen, als es die Materialstromgeschwindigkeit zulässt.

Der in der Literatur häufig mit der gleichen Bedeutung verwendete Begriff der in-line Analytik bezeichnet, genau genommen, die direkte Messung im Prozessstrom. Dabei wird auf die oft anfällige Probenahme verzichtet, wobei ein geeigneter Sensor gefunden werden muss, der zugleich empfindlich und robust genug ist. Die Kalibrierung ist aufwändig, weil es zu produktionsbedingten Schwankungen kommt und weil die zu messende Probe (in dem Fall der gesamte Prozessstrom) zum Zweck der besseren Erkennung nicht konditioniert (z. B. erwärmt, gefiltert) werden kann.

Bei der nicht-invasiven Analytik findet, wie auch bei der in-line Analytik eine umfassende und kontinuierliche Überwachung des Prozessstroms statt, mit dem Unterschied, dass der Analysator nicht im direkten Kontakt zum Analyten steht. Dies wird z. B. mit optischen Verfahren umgesetzt, bei denen lediglich die vom Gerät emittierte Strahlung mit der Materie wechselwirkt und dadurch Informationen zur Beschaffenheit enthält. Somit ist das Gerät dem z. T. aggressiven Medium des Prozessstroms nicht direkt ausgesetzt und eine Verschleppung von Verunreinigungen an Bauteilen wird weitgehend unterbunden^[47].

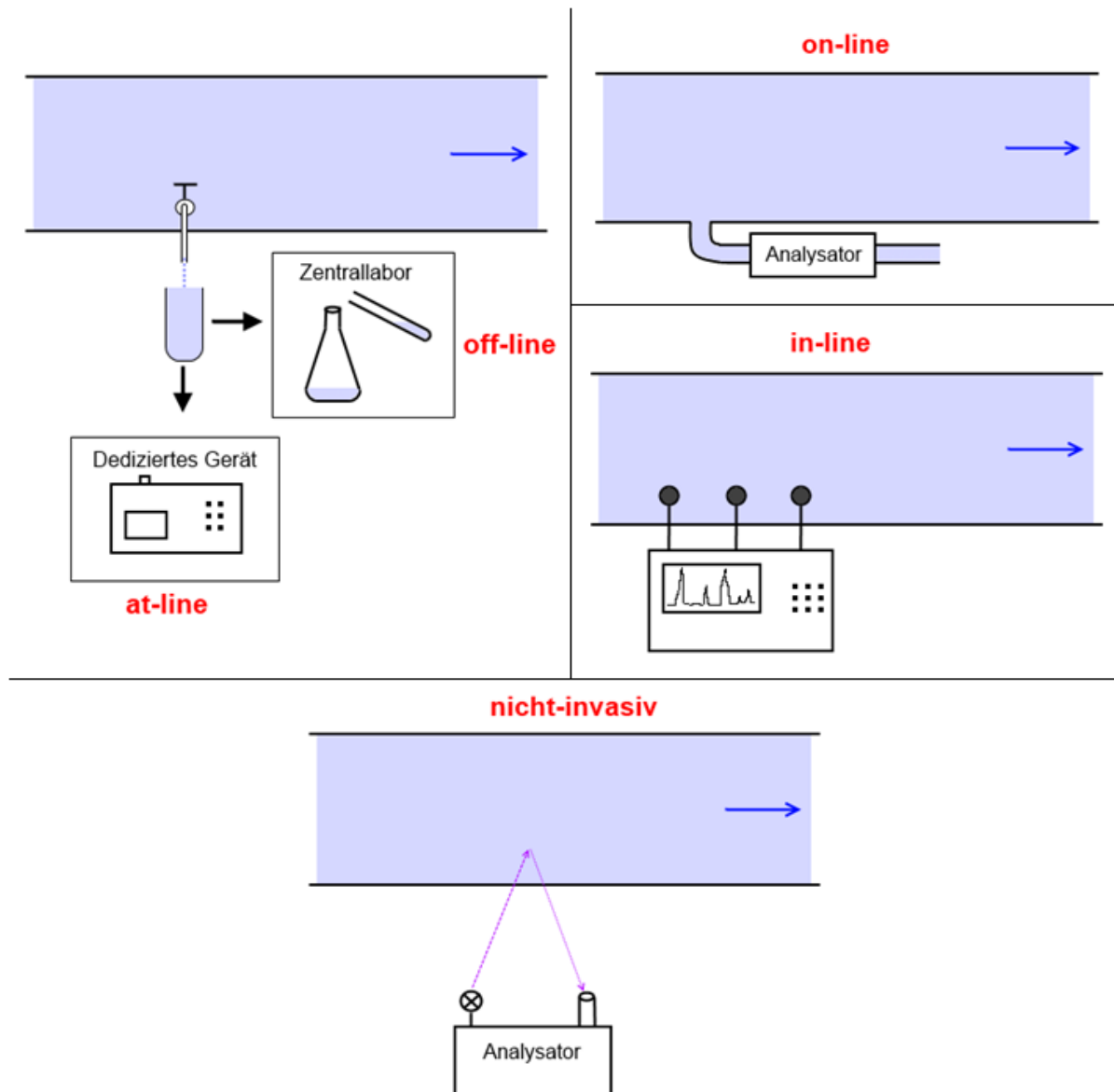


Abb. 8: Klassen instrumenteller Analytik zur prozessanalytischen Überwachung von Stoffströmen^[47]

Im folgenden Absatz wird geklärt, in welche Klassen der Prozessanalytoren (Abb. 8), die in dieser Arbeit verwendeten Geräte/Methoden einzuordnen sind: Bei der Messung der diffusen Reflexion im Nahen Infrarot handelt es sich um eine nicht-invasive Methode. Zwischen dem Prozessstrom, in dem Fall Altholz hackschnitzel und dem Analysator, in dem Fall das NIR-Spektroskop liegt ausreichend Platz, um einen direkten Kontakt zu vermeiden. Das Material wurde umfassend und in Echtzeit untersucht, ohne dass eine Probenahme notwendig war. Die Versuche mit dem miniaturisierten NIR-Spektroskop stellen eine Ausnahme dar, da das Spektroskop direkt auf der Probe aufgesetzt wurde und die längere Messzeit keine Echtzeitüberwachung zuließ. Außerdem war das Gerät aufgrund der kompakten Bauweise transportabel und die Messungen erfolgten direkt am Objekt, d. h. ein Transport in ein Labor war nicht

notwendig und das Gerät wurde speziell zu diesem Zweck eingesetzt. Deshalb handelt es sich dabei um eine at-line Methode. Das GC-FAIMS befand sich als dediziertes Gerät in Prozessnähe. Durch die chromatographische Vortrennung war keine kontinuierliche Überwachung möglich und es ist daher als at-line Prozessanalysator anzusehen. Einige Versuche wurden ohne Gaschromatographen durchgeführt. Diese Messungen verliefen mitunter so schnell, dass damit ein Prozess in Echtzeit überwacht wurde, d. h. dabei handelte es sich um eine Methode der on-line Prozessanalytik. Über einen beheizten Schlauch (eine Art Bypass) wurde dabei ein Teil der Gasphase und damit auch ein Teil des Prozessstroms in das Analysegerät überführt.

2.5. Chemometrie

Die Chemometrie umfasst aus der Mathematik bekannte statistische Methoden, die auf Fragen der Chemie angewandt werden^[47, 66]. Ein Teilgebiet ist die multivariate Datenanalyse, die bei der Auswertung der NIR-Spektren in dieser Arbeit angewandt wurde. Dabei werden die immensen Mengen an ursprünglichen Messdaten derart reduziert, dass sie handhabbar und anschaulich darstellbar sind, ohne dabei die Grundinformationen zu verlieren. Vor der Anwendung der eigentlichen Auswertalgorithmen wurden die Spektren vorverarbeitet.

2.5.1. Spektrenvorverarbeitung

2.5.1.1. Transformation

Bei der spektralen Transformation wird die absolut gemessene Intensität I auf die Intensität der einfallenden Strahlung I_0 bezogen. Durch diesen Schritt entfällt die Einheit, die daher in den NIR-Spektren nicht angegeben wird. I_0 wird näherungsweise dadurch ermittelt, dass ein im jeweiligen Spektralbereich nahezu vollständig reflektierendes Material (im NIR z. B. Teflon) gemessen wird. Aus dem Lambert-Beerschen Gesetz wird nun der Zusammenhang zur Konzentration hergestellt^[66]:

$$A = \log_{10} \frac{1}{Re} = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) = \varepsilon \cdot c \cdot d$$

(A =Absorptanz, Re = Reflexion, I_0 = Intensität der einfallenden Strahlung, I = gemessene absolute Intensität, ε = Extinktionskoeffizient, c = Konzentration, d = Schichtdicke)

Genau genommen gilt dieser Zusammenhang nur für klare Flüssigkeiten in Transmission. Die Reflexion an Festkörpern ließe sich durch die Kubelka-Munk-Transformation besser beschreiben. Spektren dieser Art finden sich in der Literatur jedoch relativ selten^[66]. In den NIR-Spektren wird die Reflektanz (Kehrwert der Absorptanz) in Abhängigkeit von der Wellenlänge aufgetragen. Im Sprachgebrauch und in der Literatur wird dafür häufig der Begriff Reflexion verwendet, auch wenn diese Bezeichnung streng genommen nicht korrekt ist^[47].

$$R = \frac{1}{A} = x_{roh}$$

(R = Reflektanz, A =Absorptanz, x_{roh} = „Rohwert“= Wert ohne weitere Vorverarbeitungsschritte)

2.5.1.2. Normierung

Bei der Min-Max-Normierung werden die Daten auf den minimal und maximal erfassbaren Messwert bezogen, wodurch sie im Intervall von 0 bis 1 liegen. Der Maximalwert wird wiederum dadurch bestimmt, dass ein nahezu vollständig reflektierendes Material wie Teflon gemessen wird. Der Minimalwert wird ermittelt, indem die Beleuchtung deaktiviert wird, um dadurch das Grundsignal zu erhalten. Dieser Dunkelstrom beschreibt das Hintergrundrauschen, das elektronischer Natur ist, d. h. vom Detektor selbst stammt oder aus der Umgebung durch die natürlich vorhandene kurzwellige Wärmestrahlung verursacht wird. Normierung hat den Vorteil, dass sich additive Anteile der Spektren, z. B. reine Helligkeitsunterschiede entfernen lassen^[47, 66].

$$x_{norm} = \frac{x_{roh} - x_{min}}{x_{max} - x_{min}}$$

(x_{norm} = normierter Wert, x_{roh} = „Rohwert“, x_{min} = minimaler Wert, x_{max} = maximaler Wert)

2.5.1.3. Mittenzentrierung

Bei der Mittenzentrierung wird von den „Rohwerten“ der Mittelwert subtrahiert, so dass sich ein Mittelwert von Null für die mittenzentrierten Werte ergibt:

$$x_{mitz} = x_{roh} - \bar{x}$$

(x_{mitz} = mittenzentrierter Wert, x_{roh} = „Rohwert“, \bar{x} = Mittelwert der „Rohwerte“)

Wie auch bei der Normierung wird lediglich das Verhältnis der Variablen verändert. Eine Unterscheidung verschiedener Proben erfolgt aus dem Muster der Daten, also aus dem Verlauf der NIR-Spektren und nicht aus deren Lage in Richtung der Intensitätsskala. Dies ermöglicht einen relativen Vergleich von Messobjekten. Additive Anteile, z. B. durch Helligkeitsunterschiede/Schatten werden eliminiert^[47].

2.5.1.4. Ableitung

Die Ableitung eines NIR-Spektrums wird genutzt, um Signale zu verstärken. So wird die spektrale Auflösung erhöht, wodurch überlagerte Banden hervorgehoben und deutlich sichtbar gemacht werden. Ein Nachteil ist, dass sich das Spektrenmuster verändert^[66].

2.5.1.5. Spektrale Glättung: Savitzky-Golay-Filter

Häufig wird die Ableitung in Verbindung mit einer Glättung wie dem Savitzky-Golay-Filter durchgeführt. Dabei erfolgt eine stückweise polynomiale Regression k -ten Grades^[66-67]:

$$F(x) = \sum_{i=0}^k a_i x^i = a_k x^k + a_{k-1} x^{k-1} + \dots + a_2 x^2 + a_1 x + a_0$$

(F = Filterfunktion, x = „Rohwert“, k = Polynomgrad, a_i = Regressionsfaktor, i =Zählwert)

Das ursprüngliche Spektrum wird durch eine Vielzahl neuer, geglätteter Funktionen ersetzt, die jeweils einen Kurvenabschnitt beschreiben. Die Annäherung erfolgt mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Die zwei wichtigsten Stellgrößen beim Savitzky-Golay-Filter sind der Grad des Polynoms, wobei für NIR-Spektren einstellige Werte ausreichend sind und die Filterbreite. Letztere darf die Halbwertsbreite einer Bande nicht überschreiten und gibt an, wie groß die äquidistanten Teilabschnitte des Spektrums sind, die mit der jeweiligen Polynomfunktion beschrieben werden. Im Unterschied dazu werden bei Spline-Interpolationen Stützstellen festgelegt, die an den Kurvenverlauf angepasst werden und dadurch nicht-äquidistant sind. Zwischen diesen findet ebenfalls eine Anpassung durch stetige Polynome statt. Dabei entsteht durch das Finden geeigneter Stützstellen zusätzlicher Aufwand und nicht selten kommt es zur deplatzierten Festlegung der Knoten(punkte). Ein weiterer Vorteil des Savitzky-Golay-Filters ist, dass der „Charakter“ feinstrukturierter Spektren erhalten bleibt, im Gegensatz zu anderen Glättungsalgorithmen wie dem des gleitenden Mittelwerts, wo es häufig zu einer Abflachung der Kurve kommt. Dies ist vor allem in der Spektroskopie von Nach-

teil, wo die Bestimmung der Peaklage von Bedeutung ist. Wie bei Filtern üblich, gilt es das richtige Maß zu finden. Das heißt, das S/N-Verhältnis soll so gut wie möglich verbessert werden, ohne dass dabei wertvolle spektrale Informationen verloren gehen^[66-67].

2.5.1.6. Räumliche Glättung: Median-Filter

Der Median-Filter ist ein nichtlinearer räumlicher Glättungsfilter^[68]. Er wird zur Reduktion des Rauschens von Hyperspektralbildern verwendet. Dabei wird die Intensität eines jeden Bildpunkts durch den Median der Intensitäten der benachbarten Bildpunkte ersetzt. Findet z. B. ein Filter in einem 3x3-Fenster Anwendung, dann werden die acht in direkter Nachbarschaft befindlichen Bildpunkte zur Neuberechnung mit einbezogen. Aus den insgesamt neun Werten wird der Median berechnet. Diese Berechnung wird für alle Bildpunkte durchgeführt und daraus ein neues, geglättetes Bild erstellt. Beispielhaft wird diese Berechnung in Abb. 9 für einen Bildpunkt demonstriert. Das Verfahren hat den Vorteil, dass einzelne „Fehlpixel“, also Ausreißer, damit wirkungsvoll unterdrückt werden und dadurch die Zuordnung der Bildpunkte zu Klassen durch multivariate Datenanalyse weniger störempfindlich ist. Nachteilig ist, dass die Konturen des Bildes an Schärfe verlieren, jedoch nicht in dem Maß wie bei einfacher Mittelwertbildung^[68].

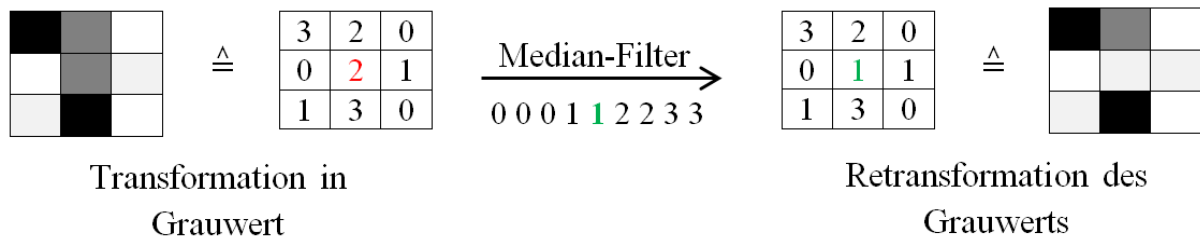


Abb. 9: Beispielhafte Berechnung des Median-Filters für einen Bildpunkt

2.5.2. Multivariate Datenanalyse

2.5.2.1. Hauptkomponentenanalyse

Das Grundprinzip der Hauptkomponentenanalyse (*principal component analysis* – PCA)^[66] ist, dass die Messdaten auf wenige aussagekräftige Informationen reduziert werden, ohne dabei auf die wichtigsten Inhalte zu verzichten. Die Datenmatrix besteht aus n Proben/Objekten mit m Eigenschaften (Abb. 10). Die Zahl der Proben n entspricht hier der Zahl der vorliegenden Spektren, die Zahl der Eigenschaften m den Intensitäten bei den jeweiligen Wellenlängen. Stark korrelierte Variablen werden zusammengefasst, da diese weitgehend dieselben Ergeb-

nisse liefern. Es findet eine Datenreduktion auf wenige gemeinsame, aber unabhängige Einflussgrößen statt. Diese im Hintergrund stehenden (latenten) Variablen nennt man Hauptkomponenten (*principal components* - PC). Aus mathematischer Sicht handelt es sich dabei um die Linearkombination der unterschiedlich gewichteten ursprünglichen Variablen. Dabei kommt Eigenwertberechnung in Verbindung mit Singulärwertzerlegung zum Einsatz. Alternativ kann man die PCA mittels eines iterativen Algorithmus‘ (*nonlinear iterative partial least square* - NIPALS) berechnen, der in dieser Arbeit aber nicht zur Anwendung kam, weil dessen Kalkulation für die Hyperspektraldaten dieser Arbeit mit der vergleichsweise geringen Anzahl an Dimensionen zeitaufwändiger ist. Ein wichtiger Kennwert ist die durch die jeweilige PC beschriebene Varianz der Rohdaten. Durch die erste Hauptkomponente (PC1) wird meist schon mehr als 90% der Varianz der Rohdaten erklärt. Je höher die Hauptkomponente (PC2, PC3, PC4,...) ist, desto kleiner ist die dadurch beschriebene Varianz. Nach der Berechnung der Hauptkomponenten ist es notwendig, die Rohdaten in den neuen Faktorenraum zu transformieren, d. h. neue Koordinaten zu berechnen. Jedes Objekt wird auf jeden Faktor abgebildet. Die neuen Koordinaten im Faktorenraum nennt man Faktorenwerte oder auch Scores. Zur Erklärung der Berechnung ist die Veranschaulichung durch Matrizen geläufig (Abb. 10).

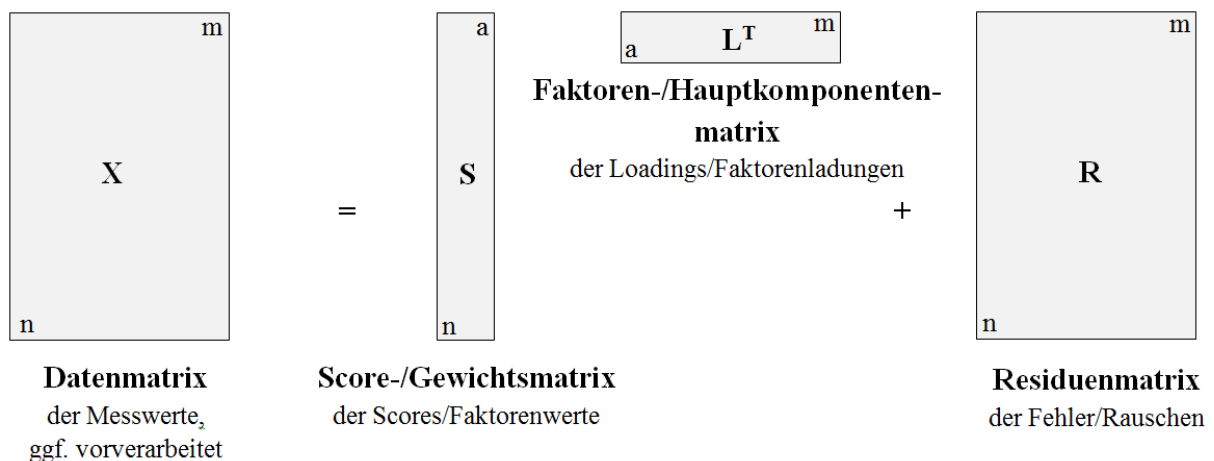


Abb. 10: Matrizenzerlegung bei der Hauptkomponentenanalyse

Die berechneten Faktoren stellen ein neues Koordinatensystem dar, das die Ausgangsdaten effektiver beschreibt. Dabei kommt es zur Datenreduktion, indem man auf die höheren Koordinatenachsen verzichtet. Diese liefern sowieso nur einen untergeordneten Beitrag zur Gesamtvarianz. Dabei ist darauf zu achten, bis zu welcher Hauptkomponente wertvolle spektrale Unterschiede beschrieben werden und ab welcher PC lediglich das Signalrauschen wiederge-

geben wird. Die zu beschreibende Datenmatrix X wird als Produkt einer möglichst kleinen Anzahl von Hauptkomponenten L und Gewichtungsfaktoren S dargestellt. Die Residuenmatrix R enthält den Teil der Rohdaten, der durch die PCA nicht beschrieben wird. Das heißt, je besser das Produkt aus S und L^T die Datenmatrix X beschreibt, desto kleiner sind die Werte in R . Der Buchstabe a (Abb. 10) bezeichnet hier die Zahl der berücksichtigten Hauptkomponenten. Zur grafischen Darstellung der Ergebnisse werden diverse Diagramme wie der Scoreplot oder der Loadingplot verwendet. Welche Größen dabei aufgetragen werden und welcher Informationsgehalt in diesen Diagrammen steckt, wird anhand von Beispielen in Kapitel 5.3 demonstriert. Zusammenfassend führt die PCA zu folgenden Ergebnissen: Datenreduktion, Vereinfachung, Datenmodellierung, Auswahl von Variablen, Klassifizierung von Objekten, Erkennung von Ausreißern, Vorhersage und Entmischen von Informationen^[66].

2.5.2.2. Hauptkomponentenregression

Die Hauptkomponentenregression (PCR)^[66] ist eine Methode der multivariaten Regression. Um diese verständlich zu erklären, ist es notwendig zuerst die einfachste und geläufigste Form einer Regression, die (monovariante) lineare Regression zu beschreiben. Dabei wird durch die Ermittlung entsprechender Wertepaare ein linearer Zusammenhang zwischen einer Ausgangsgröße x und einer Zielgröße y hergestellt, der durch folgende Gleichung beschrieben wird:

$$y = f(x) = m \cdot x + n$$

(y= abhängige Größe, x= unabhängige Größe, f(x)= Funktion von x, m= Regressionskoeffizient, n= Ordinatenschnitt)

Eine Gerade wird über die Datenpunkte „gelegt“, deren quadrierter und summierter Abstand zu jedem Wertepaar möglichst gering ist (Methode kleinster Fehlerquadrate). Mit Hilfe der Gleichung dieser Geraden lassen sich nun unbekannte Zielgrößen durch die Vorgabe einer Ausgangsgröße berechnen^[47, 66].

Dagegen wird bei der multivariaten Regression (z. B. PCR) eine Vielzahl von Ausgangsgrößen (jede wiederum mit einer Vielzahl von Werten) verwendet. Dabei findet im ersten Schritt eine Reduktion der Rohdaten auf einige wenige Scorewerte mittels PCA statt. Deren Berechnung wurde bereits in Kapitel 2.5.2.1 beschrieben. Im zweiten Schritt wird die multiple lineare Regression (MLR)^[66] angewandt. Deren Berechnung wird nun im Folgenden erklärt:

Analog zu Kapitel 2.5.2.1 erhält man als Ergebnis der Matrixzerlegung der Rohdaten mittels PCA eine Scorematrix S und eine Faktorenmatrix L :

$$X = S \cdot L^T$$

(X = Datenmatrix, S = Scorematrix (mit Scores), L^T = Faktorenmatrix (mit Loadings) - transponiert)

Für den Zusammenhang zwischen der Scorematrix S aus der PCA und einer Zielmatrix Y , in der z. B. Konzentrationsangaben enthalten sind, wird folgender Ansatz gewählt:

$$Y = S \cdot R$$

(Y = Zielmatrix, S = Scorematrix, R = Regressionsmatrix)

Die unbekannte Regressionsmatrix R wird mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate numerisch bestimmt. Da L definitionsgemäß eine unitäre Matrix ist und damit...

$$L^T \cdot L = I$$

...gilt, folgt:

$$X \cdot L = S$$

$$X \cdot L \cdot R = Y$$

(L = Faktorenmatrix, I = Einheitsmatrix, X = Datenmatrix, S = Scorematrix, R = Regressionsmatrix, Y = Zielmatrix)

Analog zu einer (monovariaten) linearen Regression der Form $y = m \cdot x + n$ (wobei der Term n durch die Mittenzentrierung der Rohdaten vor der PCR entfällt), wird nun die Zielgröße (z. B. Konzentration) einer unbekannten Probe mit der Datenmatrix $X_{\text{unbekannt}}$ bestimmt, indem diese mit der Faktorenmatrix L und der Regressionsmatrix R multipliziert wird:

$$Y_{\text{Fit}} = X_{\text{unbekannt}} \cdot L \cdot R$$

(Y_{Fit} = Matrix mit unbekannten durch Regression ermittelte Zielgrößenwerte (z. B. Konzentrationen), $X_{\text{unbekannt}}$ = Matrix mit spektralen Daten der unbekannten Probe, L = Faktorenmatrix, R = Regressionsmatrix)

Die Zielmatrix Y_{Fit} enthält die Zielgrößenwerte (z. B. Konzentrationen), die aus der PCR berechnet werden.

2.5.2.1. Partial Least Square - Regression

Die *Partial Least Square* (PLS) - Regression ist eine weitere Methode der multivariaten Regression^[47, 66]. Das Ziel ist es, einen Zusammenhang zwischen vielen verschiedenen Ausgangsgrößen X zu einer (PLS1) oder mehreren (PLS2) Zielgrößen Y herzustellen. Anwendung findet sie z. B. in der Spektroskopie, bei der die Intensitäten der einzelnen Wellenlängenbänder ($X_{Wellenlängenband1}$, $X_{Wellenlängenband2}$, $X_{Wellenlängenband3}$, usw.) gemessen werden und Zielgrößen ($Y_{Eigenschaft1}$, $Y_{Eigenschaft2}$, $Y_{Eigenschaft3}$, usw.) zugeordnet werden. So wird z. B. aus den NIR-Spektren von Milch der Gehalt an Protein, Fett und Wasser durch PLS-Regression bestimmt^[46-47]. Im Unterschied zur multilinearen Regression müssen die X -Variablen nicht unabhängig voneinander sein. Bei der Berechnung der PLS-Regression geht man ähnlich wie bei der Hauptkomponentenanalyse vor. Es findet ebenfalls eine Zerlegung in Matrizen statt (Abb. 11), wobei bei der Zerlegung in die Hauptkomponenten für X die Zielgrößen Y mit einbezogen werden. Das heißt, bei der Eigenwertberechnung für S und L^T fließen Werte von U und Q^T mit ein und umgekehrt. Da es sowohl bei der PLS als auch bei der PCA zu einer Matrizenzerlegung kommt, ist die Interpretation der neu berechneten Matrizen ähnlich. Auch hier können Scoreplot und Loadingplot zur Unterscheidung chemisch verschiedener Komponenten und zur Identifikation interessanter Wellenlängen verwendet werden^[47, 66]. Bis zu diesem Schritt verfolgen die PCA und das PLS-Modell die gleichen Ziele. Im Anschluss wird das erstellte PLS-Kalibriermodell jedoch benutzt, um für unbekannte Proben aus gemessenen X -Werten die Y -Werte zu bestimmen. Wie bei der monovariaten, linearen Regression gilt auch hier, dass nur Zielgrößen verlässlich vorhergesagt werden können, die im Messbereich des Regressionsmodells liegen. Je mehr Messungen dazu verwendet werden und je vielfältiger diese sind, desto robuster ist das Modell^[47, 66].

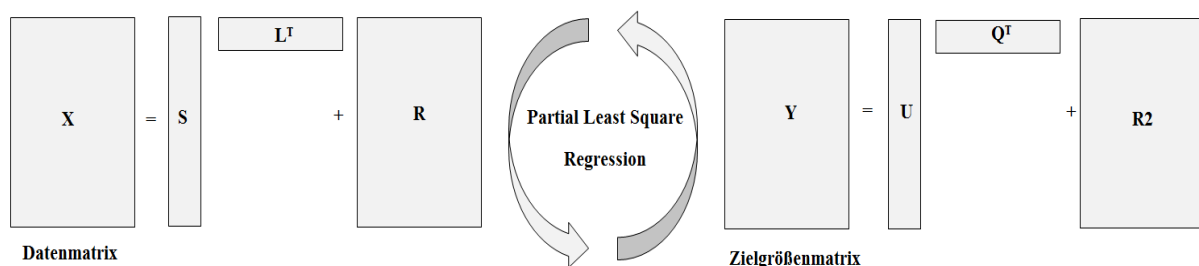


Abb. 11: Modellhafte Darstellung der Matrizenzerlegung bei einer PLS-Regression

3. Stand der Technik

3.1. Anwendung der Ionenmobilitätsspektrometrie

Im folgenden Kapitel wird dargestellt, welche wichtigen Veröffentlichungen es im Bereich der applizierten Techniken wie SPME, IMS und GC-FAIMS bereits gibt, insbesondere im Hinblick auf die Pestizidanalytik. So konnten Liu et al.^[69] belegen, dass die Anreicherung und der Transfer von Analyten aus der Gasphase nach Thermodesorption fester Proben mittels *solid-phase microextraction* (SPME) und anschließender Analyse mit Ionenmobilitätsspektrometrie (IMS) möglich ist. In diesem Fall wurden Campher, Diazepam und Kokain untersucht. Diese Stoffe besitzen im Vergleich zu den in dieser Arbeit untersuchten Stoffen höhere Dampfdrücke. Das heißt, es ist weiterhin zu klären, ob die SVOC mit ihren niedrigeren Dampfdrücken unter moderaten Bedingungen in ausreichender Menge desorbiert werden können, so dass sie nach dem Transfer mit SPME detektierbar sind. Zudem lag der Fokus bei den Versuchen von Liu et al.^[69] auf einem mobilen Vorort-Einsatz des Analysators. Die Messzeiten lagen im Minutenbereich und sind damit nicht prozesstauglich. Ein weiteres Anwendungsbeispiel der IMS ist der Nachweis von Pestiziden auf der Oberfläche von Lebensmitteln wie Äpfeln, Weintrauben, Tomaten und Pfeffer nach Borsdorf et al.^[70]. Die Pestizide Parathion, Primicarb, Promecarb, Carbaryl und Permethrin wurden dabei mittels eines gepulsten Nd:YAG-Lasers bei 1064 nm desorbiert und anschließend in einem differentiellen Ionenmobilitätsspektrometer nach Photoionisation analysiert. Die Detektion fand innerhalb nur weniger Sekunden statt, jedoch waren die untersuchten Konzentrationen weitaus höher als jene, die mit Routineanalytik bestimmt werden können. Das heißt, die Sensitivität der getesteten IMS-Konfiguration musste weiter verbessert werden. Diese Einschränkung bestand auch bei einer ähnlichen Arbeit von DeBono et al.^[71], in der ebenfalls Pestizide auf Obst analysiert wurden. Die prinzipielle Tauglichkeit der Ionenmobilitätsspektrometrie als Methode in der Prozessanalytik konnte bereits gezeigt werden: Die Technik ist geeignet, Spurenstoffe in sehr niedrigen Konzentrationen im ng/l-Bereich kontinuierlich und in Echtzeit nachzuweisen, so z. B. zur Unterscheidung von Holzarten^[61, 72], zur Charakterisierung von chlorierten Kohlenwasserstoffen, von Reststoffen in Druckertinten oder von Schwefelhexafluorid^[43]. Eine weitere wichtige Anwendung ist die Analyse flüchtiger organischer Verbindungen (VOC)^[73] und Formaldehyd^[74] in Holzwerkstoffen. Insbesondere der Nachweis von Formaldehyd als sehr flüchtige organische Verbindung (*very volatile organic compound* - VVOC) ist von Bedeutung, da sie unter dem Verdacht der karzinogenen Wirkung steht und die Emissionsgrenzwerte dieser Substanz bei Bauprodukten in den letzten Jahren mehrfach gesenkt wurden. Zudem

werden in Deutschland nur Holzwerkstoffe auf dem Markt zugelassen, die der niedrigsten Formaldehydemissionsklasse entsprechen^[73]. Bei der Methode nach Schumann et al.^[73] wird dazu das Derivatisierungsmittel (Pentafluorbenzyl)hydroxylamin auf der SPME-Faser „vorgelegt“, damit dieses anschließend im Dampfraum mit Formaldehyd das nachzuweisende Oxim bildet. Diese Prozedur ist automatisierbar und lässt zudem quantitative Messungen in einer Zeit von 20-25 Minuten zu^[74]. Zur Auftrennung des komplexen Gemischs verdampfter Holzinhaltstoffe ist eine chromatographische Vortrennung notwendig. Kanu und Hill^[75] haben einen Übersichtsartikel zur Geschichte und Anwendung der Kopplung von Gaschromatographie und Ionenmobilitätsspektrometrie (GC-IMS, GC-FAIMS) veröffentlicht. Es ist zu beachten, dass durch die Kopplung deutlich höhere Messzeiten resultieren, die eine Echtzeitprozessüberwachung nicht zulassen. Eine Verkürzung der Analysezeit ist z. B. durch die Verwendung von Multikapillarsäulen möglich^[34]. Diese erhöhen aber zum einen die Kosten und zum anderen sind sie bislang nicht robust genug, um in einem Prozessanalysator appliziert zu werden. Auch im Bereich der Holzschutzmittelanalytik gibt es einige Veröffentlichungen, bei denen IMS-Geräte zum Einsatz kamen. Folgende Wirkstoffe wurden untersucht: Propiconazol und Tebuconazol^[76], Chlorpyrifos, Cypermethrin, DDT, Deltamethrin, Dichlofluanid, Endosulfan, Furmecycloxy, Lindan, PCP, Permethrin, TBTO^[77], Aldrin, Dieldrin und Heptachlor^[78]. Von all diesen Pestiziden ist PCP das am besten untersuchte. Vogt und Schulze^[79-80] konnte zeigen, dass die Nachweisgrenze (NWG) für PCP in Holz mit IMS im einstelligen mg/kg-Bereich liegt, was im Einklang mit den Ergebnissen von Ritchie und Rudolph^[81] ist. Mit konventionellen Verfahren (z. B. GC-ECD) lassen sich etwa um den Faktor 10 geringere NWG erreichen^[82]. Zur Überwachung des gesetzlichen Grenzwertes von 3 mg/kg^[8] ist dies aber nicht erforderlich. Zudem haben die IMS-Methoden den Vorteil, dass keine aufwändigen Schritte der Probenvorbereitung mit Lösungsmittlextraktion und Derivatisierung notwendig sind und dadurch der PCP-Gehalt der Probe direkt und in relativ kurzer Zeit bestimmt wird. Jones et al.^[83] fanden heraus, dass Mono-, Di-, Tri- und Pentachlorphenol mit GC-IMS getrennt und identifiziert werden können. Unter den gegebenen Bedingungen war PCP nur schwer detektierbar. Des Weiteren sind polychlorierte Biphenyle (PCB) mit IMS ebenfalls nachweisbar^[81, 84-85], auch wenn sie, wie üblich, in Form von Präparaten wie Aroclor in Mixturen verschiedenster Einzelverbindungen enthalten sind. Trotz vieler Veröffentlichungen lässt sich feststellen, dass die in dieser Arbeit applizierte Kombination aus Thermodesorption, SPME, GC und FAIMS zum prozesstauglichen Nachweis der ausgewählten Holzschutzmittelwirkstoffe bislang nicht beschrieben wurde.

3.2. Anwendung der Nahinfrarotspektroskopie

Die Nahinfrarotspektroskopie (NIRS) findet in vielen Bereichen Anwendung, wie z. B. in der Landwirtschaft, Pharmazie, Petrochemie, Archäologie, Papier-, Textil-, Lebensmittel- und Kunststoffindustrie^[47, 65, 86-88]. Auf dem Gebiet der Holzforschung, in das auch diese Arbeit einzuordnen ist, existieren Übersichtsartikel von Tsuchikawa^[65] und Sandak et al.^[86]. So lassen sich mit Hilfe der NIRS die Holzinhaltsstoffe Cellulose, Hemicellulose, Lignin und Extraktstoffe charakterisieren und auch der Wasseranteil kann ermittelt werden. Darüber hinaus eignet sich die Methode zur Bestimmung physikalischer und mechanischer Eigenschaften von Holz und Holzwerkstoffen, wie z. B. der Oberflächenrauheit, Dichte/Porosität, Faserrichtung, Tracheidenlänge, Mikrofibrillenwinkel, Steifigkeit, Bruch-, Druck- und Zugfestigkeit und der Elastizität. NIRS wird auch zur Untersuchung von Holzzersetzungs Vorgängen chemischer, biologischer oder thermischer Art verwendet und zur Einschätzung der Dauerhaftigkeit. Mit dieser Analysetechnik ist es zudem möglich, Splint- von Kernholz zu unterscheiden, zwischen verschiedenen Holzarten oder der geographischen Herkunft des Baumes zu differenzieren^[65, 86].

Die Beziehung zwischen Prozessparametern und resultierenden Eigenschaften hergestellter Holzwerkstoffe wird mit NIRS überwacht. So wurde z. B. der Klebstoffauftrag^[89] bei der Herstellung von OSB^[90] und Spanplatten^[91] kontrolliert. Des Weiteren wurde der Einfluss von Art, Alter und Faserlänge des verwendeten Holzes, wie auch die Intensität der thermischen Behandlung auf die Qualität von produzierten MDF^[92] untersucht. Ein weiteres Beispiel ist die Ermittlung des Gehalts an Klasonlignin, Wasser, Extraktstoffen und Kohlenhydratmonomeren von Holzhackschnitzeln auf einem Förderband bei der Herstellung von Zellstoff, z. B. für die Papierproduktion^[64].

Auch auf dem Gebiet der Holzschutzmittelanalytik hat es diverse Veröffentlichungen gegeben. Eine der ersten, von Feldhoff et al.^[93], beschreibt die Unterscheidung von unbehandeltem Abbruchholz und Abbruchholz, das mit Arsen(III)oxid, Borsäure oder Kupfer(II)sulfat behandelt wurde. Die Transmissionsspektren der folgenden in Wasser gelösten Holzschutzmittelwirkstoffe wurden gemessen: CKB, Kupfer(II)sulfat, Cu-HDO, Arsen(III)oxid und Borsäure. Meder und Ebdon^[94] haben ein Messsystem entwickelt, das zur Abschätzung der Konzentration an Permethrin und Bifenthrin durch NIRS und PLS-Regression dient. Dabei wurde der Holzschutzmittelauftrag im Herstellungsprozess von Holzwerkstoffen überwacht, um eine Über- oder Unterversorgung zu vermeiden. Bouslamti et al.^[95] konnten zeigen, dass es mit Hilfe von NIRS und PCA möglich ist, zwischen unbehandeltem Holzmehl und Holzmehl, das mit folgenden Wirkstoffen versetzt wurde, zu unterscheiden: Natriumtetraborat, Kupfer-

fer(II)sulfat, Kaliumchrom(III)sulfat, Cadmium(II)sulfatocta-hydrat oder Cypermethrin. Dinatriumoctaborattetrahydrat konnte erfolgreich durch Taylor und Lloyd^[96] in behandeltem Vollholz mittels NIRS und PLS-Regression nachgewiesen werden. So et al.^[97] veröffentlichten eine Methode, um zwischen holzschutzmittelbehandeltem Altholz und unbehandeltem Altholz zu unterscheiden. Die folgenden Wirkstoffe kamen dabei zum Einsatz: CCA (chromated copper arsenate), ACZA (ammoniacal copper zinc arsenate), ACQ (alkaline copper quat) und CBA (copper boron azole). Gemahlene Holzproben wurden dabei mit einem NIR-Spektroskop unter Verwendung von PCA oder PLS-Regression analysiert. Pöyry^[98] konnte zeigen, dass NIRS geeignet ist, Holzschutzmittel zu erkennen und damit eine automatische Sortierung von Altholz zu steuern. Folgende Materialien wurden dabei auf einem Förderband unterschieden: unbehandeltes Holz, MDF, Parkett, Spanplatten, beschichtete Spanplatten, Bahnschwellen und CKA-behandeltes Holz. Die Ergebnisse von Sortierversuchen mit dem Fokus auf verschiedenen chemometrischen Auswerteverfahren wurden von de Groot et al.^[88, 99] veröffentlicht. Holz, Kunststoff und Stein, die aus Abbrucharbeiten stammten, konnten mittels Nahinfrarotspektroskopie und Linearer Diskriminanzanalyse (LDA) erkannt werden. Unterschiedlich feuchtes Material und die Lage von Teilen am Rand des Förderbandes bereiteten jedoch Probleme. Insgesamt lassen sich zahlreiche Veröffentlichungen zur Erkennung von Holzschutzmitteln und zur Unterscheidung von behandeltem und unbehandeltem Holz mit Hilfe der Nahinfrarotspektroskopie finden. Bislang ist es aber nicht gelungen, diese in ausreichender Form in einen automatisierten Sortierprozess zu übertragen, auch im Hinblick auf mögliche Störfaktoren, wie z. B. unterschiedlicher Feuchtigkeit oder Holzart der zu trennenden Partikel.

3.3. Anwendung weiterer analytischer Methoden

Neben NIRS und FAIMS gibt es weitere Techniken, die zum Zwecke der Schnellerkennung von Kontaminationen im Altholz eingesetzt werden können und im folgenden Abschnitt kurz zusammengefasst werden:

Die aktive Thermographie^[100] ist geeignet, Materialien mit unterschiedlichem thermischen Ansprechverhalten zu differenzieren, z. B. zur Unterscheidung von Holz von anderen Stoffen wie Metall, Stein oder Kunststoffen. Ein Prozessstrom lässt sich auf diese Weise ortsaufgelöst und in Echtzeit überwachen. Die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung ist eigentlich nicht möglich. Durch die Verwendung von Filtern können gezielt spektrale Bereiche der Wärmestrahlung ausgeblendet werden, was einer monochromatischen Zerlegung und damit der bildgebenden MIR-Spektroskopie nahe kommt. Die Methode wird, aufgrund hoher Sensi-

tivität gegenüber Wasser, bei unterschiedlich feuchtem Material an ihre Grenzen stoßen. Zudem führt das in der Umgebungsluft enthaltene CO_2 zu einer weiteren starken spektralen Überlagerungen, z. B. bei 2350 cm^{-1} (4255 nm)^[101].

Mit Laser-induzierter Plasmaspektroskopie (LIPS oder auch Laser-induced breakdown spectroscopy - LIBS)^[102] kann die Elementzusammensetzung von Feststoffen wie Holz bestimmt werden. Es handelt sich um eine Methode der optischen Emissionsspektroskopie, die Parallelen zur ICP-OES (Inductively coupled plasma optical emission spectrometry) aufweist. Zur Messung werden geringste Mengen der Oberfläche (ng bis pg) mit einem Laser abgetragen, atomisiert und angeregt. Als Laser werden vor allem Nd:YAG-Feststofflaser (Anregung bei 1064 nm im NIR; durch Frequenzverdopplung oder –vervierfachung Anregung im UV/VIS-Bereich), sogenannte Excimer-Laser (Gaslaser, die im ultravioletten Bereich anregen) oder CO_2 -Gaslaser (Anregung im IR bei $10,6 \mu\text{m}$ Wellenlänge) eingesetzt. Der Laserstrahl wird auf das Messobjekt fokussiert und über dessen Oberfläche bildet sich ein Plasma mit einer Temperatur von $5000 - 20\,000 \text{ K}$. Die emittierte Strahlung, die auf einem CCD-Chip detektiert wird, lässt Rückschlüsse auf die Elementzusammensetzung der Probe zu. Nahezu alle Elemente lassen sich somit nachweisen. Die Halogene bereiten aufgrund hoher Anregungspotentiale größere Schwierigkeiten im apparativen Aufbau. Die Messzeit ist sehr gering. Daher ist es möglich, dass die Probe auf einem Förderband zeilenweise, d. h. orts aufgelöst untersucht wird. So ließen sich bereits Kunststoffe mit LIBS differenzieren und anhand dieser Information eine Sortierung steuern^[103]. Selbiges wurde für Metalle eingesetzt^[104]. Die Technik wurde auch zur Analyse von Holzschutzmitteln angewandt^[105]. Sie beruht darauf, dass die Elementzusammensetzung unbehandelter Holzproben, unabhängig von der Holzart, relativ ähnlich ist und durch die Behandlung mit einem Holzschutzmittel diverse Elementgehalte unnatürlich ansteigen. Anorganische Wirkstoffe wie z. B. Borsäure oder Kupfersulfat lassen sich über einen auffällig hohen Gehalt der Elemente Bor bzw. Kupfer nachweisen. Die Wirkstoffe Al-HDO, As_2O_3 , Betain, H_3BO_3 , Cu-HDO, CuSO_4 , KCr_2O_7 , MgSiF_6 und TBTO (Tributylzinnoxid) wurden bereits erfolgreich untersucht^[106-107]. Mittels des Laserstrahls lässt sich zudem Material abtragen, dadurch auch gezielt in tieferen Schichten messen, um z. B. die Eindringtiefen von Pestiziden zu bestimmen. Die Nachweisgrenzen im Holz lagen im ein- bis zweistelligen mg/kg-Bereich. Yasuda et al.^[108] konnte zeigen, dass LIBS geeignet ist, CKA-behandelte Holzhackschnitzel zum Zwecke der Altholzsortierung zu erkennen. Neben vergleichsweise hohen Kosten für ein LIBS-System, stellt vor allem die Fokussierung des Lasers auf der Oberfläche der zu messenden Probe eine Herausforderung dar. Die Teile des zu unter-

suchenden Prozessstroms müssen daher in Form und Größe sehr gleichartig beschaffen sein, was beim Altholzrecycling selten der Fall ist.

Die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)^[109] basiert auf der Anregung der Probe mit Röntgenstrahlung. Aus den Atomen werden kernnahe Elektronen herausgeschlagen. In der Folge fallen Elektronen höherer Energieniveaus zurück und die dabei abgegebene Energie wird als elementspezifische Fluoreszenzstrahlung detektiert. Nach der Stokesschen Regel verschiebt sich dabei die emittierte Strahlung im Vergleich zur Anregungsstrahlung hin zu höheren Wellenlängen (niedrigerer Energie). Letztendlich erfolgt eine Detektion im UV/Vis-Bereich. Es handelt sich um eine Elementanalyse mit der Einschränkung, dass nur Elemente der Ordnungszahl von 11 (Na) bis 92 (U) erkannt werden, wobei es immer wieder Bestrebungen gibt, auch leichtere Elemente verlässlich nachzuweisen. Das heißt, das für den Holzschutz interessante Bor wird nicht erfasst. Unnatürlich hohe Konzentrationen folgender Elemente können auf eine Holzschutzmittelbehandlung hinweisen und mittels RFA überwacht werden: Cl, Cr, Cu, Zn, As, Cd, Sn, I und Hg. Die Analyse organischer Wirkstoffe erfolgt indirekt, z. B. über die Halogene, die in vielen Pestiziden enthalten sind. Enthält der Wirkstoff keine „auffällige“ funktionelle Gruppe, wie z. B. die Verbindung Fenoxycarb, die sich lediglich aus den Grundelemente C, H, O und N zusammensetzt, so lässt er sich vom Hintergrund der umgebenden Holzmatrix spektroskopisch nicht unterscheiden. Briesemeister^[110] konnte zeigen, dass eine Quantifizierung von Kupfer in dotierten Holz möglich ist und die Ergebnisse mit denen konventioneller Analytik (ICP-OES) korrelieren. Zudem wurde ein miniaturisiertes Spektroskop in der Bauweise eines handgehaltenen Gerätes zur mobilen Vor-Ort-Analyse erfolgreich getestet. Im Gegensatz zu früheren Arbeiten, z. B. von Kang et al.^[111] konnten mit einem modernen mobilen Spektroskop verlässliche und reproduzierbare Ergebnisse mit ausreichender Sensitivität erzielt werden. Mit einem solchen Gerät war es möglich, unbehandeltes Holz von solchem zu unterscheiden, das mit Cr, Cu, As, Pb oder Hg behandelt wurde^[112]. In einer anderen Arbeit konnte CCA-behandeltes Holz aus Abbrucharbeiten erkannt und in einer RFA-gestützten Anlage sortiert werden^[113-115]. Die größte Herausforderung bei RFA-Messungen besteht in der Erstellung eines geeigneten Kalibriermodells. Dieses muss explizit für die zu messende Matrix Holz angefertigt werden. Dies ist im Hinblick auf die Inhomogenität der Beschaffenheit von Altholz und der Menge zu analysierender Elemente sehr aufwändig. Zudem erfordert der Umgang mit Röntgenstrahlung zusätzlichen Aufwand, auch weil die Röntgenröhren regelmäßig erneuert werden müssen.

Bei der Protonentransferreaktion-Massenspektrometrie (PTR-MS)^[116-117] wird Wasserdampf mittels einer Hohlkathode ionisiert. Die entstehenden Hydroniumionen (H_3O^+) übertragen

Protonen (H^+) auf den Analyten (M), ohne dass dieser fragmentiert. Es bilden sich MH^+ -Ionen, die in einem Quadrupol- oder time-of-flight Massenspektrometer getrennt und anhand des Masse-zu-Ladung(m/z)-Verhältnisses detektiert werden. Es ist zu beachten, dass die Protonierungsreaktion reversibel verlaufen kann, insbesondere wenn der Analyt eine niedrige Protonenaffinität aufweist, wie z. B. Formaldehyd. Die resultierende Gleichgewichtsreaktion wird häufig durch einen variierenden Wassergehalt gestört und erschwert den Nachweis solcher Spezies. Die Hauptbestandteile der Luft, N_2 , O_2 und CO_2 werden aufgrund der zu niedrigen Protonenaffinität nicht erkannt, weshalb der gasförmige Analyt ohne vorherige Anreicherung untersucht wird. Prinzipiell können mit dieser Methode ausschließlich Substanzen detektiert werden, deren Protonenaffinität größer ist als die von Wasser. So lassen sich in Echtzeit z. B. VOC überwachen^[118] oder im Holzschutz eingesetzte Pyrethroide nachweisen^[119]. Zu beachten ist, dass bei einem Quadrupol-PTR-MS mit steigendem m/z -Verhältnis die Sensitivität fällt. Kleine leichte Moleküle wie Methanol lassen sich damit sehr empfindlich nachweisen, bei größeren wie Holzschutzmittelwirkstoffen mit molaren Massen > 300 Da wird der Nachweis schwieriger. Zudem ist v. a. bei Vielstoffgemischen, wie sie z. B. im Dampfraum über einer Altholzprobe vorkommen, die Zuordnung des m/z -Verhältnisses zu einer Spezies (MH^+) nicht immer eindeutig.

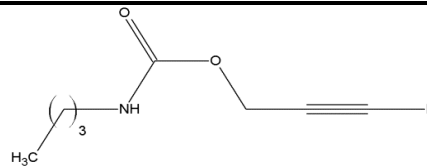
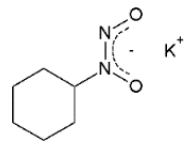
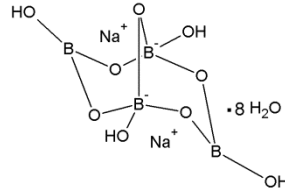
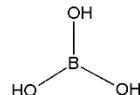
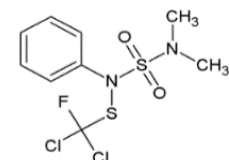
Weitere analytische Methoden, mit denen die Erkennung von Holzschutzmitteln und anderen Störstoffen in Altholz prinzipiell möglich ist, basieren auf der Terahertzstrahlung^[120-121], Neutronenaktivierung^[120] und auf der Messung der Abklingzeit von Fluoreszenzanregung^[122]. Zum Teil sind diese Techniken sehr teuer, können bislang die hohen Anforderungen an die geringe Analysezeit nicht erfüllen oder sind nicht robust genug, um im industriellen Umfeld zuverlässig genug zu arbeiten, weshalb sie in dieser Arbeit nicht näher untersucht wurden.

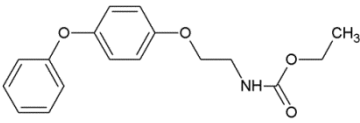
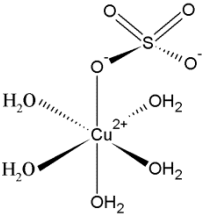
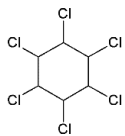
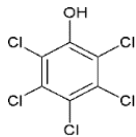
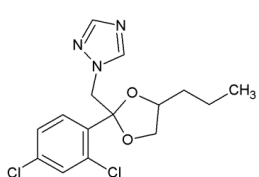
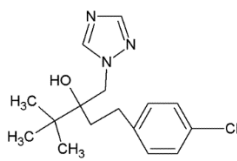
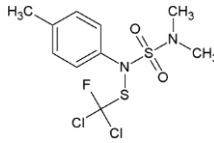
4. Experimentelles

4.1. Proben

4.1.1. Holzschutzmittelwirkstoffe

Tab. 6: Eigenschaften der untersuchten Holzschutzmittelwirkstoffe^[123-126]

Wirkstoff	Abkürzung	Quelle	Reinheit	M g/mol	ϑ_{Smp} °C	ϑ_{Sdp} °C	p_v bei 20 °C mPa	Konstitutionsformel ^b
3-Iodprop-2-in-1-yl- butylcarbamat	IPBC	Sigma Aldrich	97%	281,1	65	180*	1,04 ^[126]	
Bis-(N-cyclohexyl- diazadioxy)-Kalium	K-HDO	Intern ^a	Techn. Qualität	182,1	163	210*	ka	
Borax	Na ₂ [B ₄ O ₅ (OH) ₄] ·8H ₂ O	Fluka	98%	381,4	100*	-	-	
Borsäure	H ₃ BO ₃	Sigma Aldrich	99,97%	61,8	185*	-	-	
Dichlofluamid		Sigma Aldrich	99,9%	333,2	105	150*	0,102 ^[127]	

Fenoxycarb		Sigma	99,9%	301,3	54	248*	0,00087 ^[128]	
		Aldrich						
Kupfer(II)sulfat-pentahydrat	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Sigma	99,995%	249,7	100*	-	-	
		Aldrich						
Lindan	$\gamma\text{-HCH}$	Sigma	99%	290,8	113	323*	3,74 ^[129]	
		Aldrich						
Pentachlorphenol	PCP	Sigma	100%	266,3	191	310*	22,7 ^[130]	
		Aldrich						
Propiconazol		Sigma	99,9%	342,2	-23	350*	0,13 ^[131]	
		Aldrich						
Tebuconazol		Sigma	99,6%	307,9	105	165*	0,0017 ^[126]	
		Aldrich						
Tolylfluanid	TOF	Bayer	87%	347,3	95	150*	0,75 ^[127]	

M= Molare Masse, ϑ_{Smp} = Schmelztemperatur, ϑ_{Sdp} = Siedetemperatur, p_v = Dampfdruck, ka= keine Angaben, * Zersetzung, ^a Zur Verfügung gestellt von Dr. Jan Gunschera/Fraunhofer WKI, ^b Erstellt mit ACD/Labs Chemsketch 14.0

4.1.2. Dotierte Holzproben, Laborproben

Für die Herstellung dotierter Holzproben wurden Tafeln aus Kiefernspiltholz mit den Maßen $150 \times 55 \times 3 \text{ mm}^3$ verwendet. Die Behandlungslösung wurde angefertigt, indem der jeweilige Wirkstoff in Methanol (für organische Pestizide) bzw. deionisiertem Wasser (für wasserlösliche Pestizide) gelöst wurde. Die Wirkstoffkonzentrationen der Behandlungslösungen für die selbst hergestellten dotierten Holzproben sind in Tab. 7 aufgelistet und orientieren sich an handelsüblichen Präparaten^[26]. Zur Behandlung der Hölzer wurden diese in Petrischalen in die Behandlungslösung getaucht. Die Schalen befanden sich in einem Exsikkator, in dem abwechselnd Unterdruck ($\sim 25 \text{ mbar}$) und Normaldruck ($\sim 1 \text{ bar}$) hergestellt wurde. Vor der NIRS-Messung wurden die Proben mindestens 14 Tage bei $20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ und $65 \pm 5 \text{ \%}$ relativer Luftfeuchte konditioniert. Die Wirkstoffgehalte der dotierten Hölzer sind als Ergebnis der Analyse mit Referenzverfahren in Kapitel 5.1 in Tab. 14 zu finden.

Tab. 7: Wirkstoffkonzentrationen der Behandlungslösungen zur Herstellung dotierter Holzproben

Wirkstoffkonzentration der Behandlungslösung in %	Propiconazol	Tebuconazol	IPBC	Tolyfluanid	Borsäure	Borax	PCP	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
<i>DotHolz1-wenig</i>	0,033	0,033	0,033					
<i>DotHolz2-medium</i>	0,33	0,33	0,33					
<i>DotHolz3-viel</i>	3,3	3,3	3,3					
<i>DotHolz4=Kiefer behandelt mit Tolyfluanid in Methanol</i>				3				
<i>Kiefer behandelt mit Borsalzen</i>					10,5	9		
<i>Kiefer behandelt</i>	0,33	0,33	0,33					
<i>Fichte behandelt</i>	0,33	0,33	0,33					
<i>Buche behandelt</i>	0,33	0,33	0,33					
<i>Esche behandelt</i>	0,33	0,33	0,33					
<i>Cu1</i>								0,01
<i>Cu2</i>								0,1
<i>Cu3</i>								1
<i>Cu4</i>								2
<i>Cu5</i>								4

Für vergleichende Messungen wurden weitere Laborproben angefertigt, die keine Holzschutzmittel enthielten. So wurden z. B. Kiefernholztafeln, wie sie auch zur Herstellung der dotierten Hölzer eingesetzt wurden, als „Hintergrundprobe“ (*Kiefer unbehandelt*) verwendet. Diese wurden ebenfalls der Laborluft ausgesetzt und später im Klimaraum konditioniert. Um den Einfluss des Lösungsmittels zu untersuchen, wurde eine erweiterte „Hintergrundprobe“ (*Kiefer behandelt mit Methanol ohne Wirkstoff*) gleichartig präpariert wie eine dotierte Probe, mit dem Unterschied, dass die Behandlungslösung nur das Lösungsmittel Methanol enthielt. Zur Unterscheidung der Holzarten wurden Tafeln aus *Kiefern*-, *Fichten*-, *Buchen*- und *Eschenholz* auf dieselbe Art und Weise wie die unbehandelte Probe hergestellt.

Zur Differenzierung unterschiedlich feuchter (dotierter) Holzproben wurden die im Klimaraum getrockneten Hölzer (mit Präfix *trocken*) mit Hölzern verglichen, die zusätzlich eine Minute in Leitungswasser getaucht und drei Minuten durch Abtropfen an der Luft unzureichend getrocknet wurden (mit Präfix *feucht*).

Die dotierten und unbehandelten Hölzer für die Sortierversuche wurden auf eine Größe von $20 \times 18 \times 6 \text{ mm}^3$ zerkleinert. Um die Sortiereffizienz (Reinheit und Ausbeute) zu ermitteln, musste die Mischung per Hand sortiert werden und der Anteil der Komponenten wurde gravimetrisch bestimmt. Problematisch war hierbei, dass der aufgebrachte Holzschutz nicht immer visuell erkennbar war. Damit war eine Unterscheidung eigentlich nicht möglich, wie z. B. bei der dotierten Holzprobe *PCP*, die man anhand der Färbung mit dem bloßen Auge nicht von der unbehandelten Probe unterscheiden konnte. Auf eine Markierung der Teile im Vorfeld wurde verzichtet, da es dadurch zu einer Modifizierung der Oberfläche und damit möglicherweise zu einer fehlerhaften NIR-Detektion kommt. Für eine erfolgreiche Unterscheidung wurde letztendlich die Eigenschaft genutzt, dass die unbehandelten Hölzer geringfügig breiter und flacher waren als die mit *PCP* behandelten.

4.1.3. Reale Altholzproben

Als reale Altholzproben wurden u. a. Holzfenster verwendet. Die zwei in dieser Arbeit untersuchten verschiedenartigen Holzfenster (*Fenster 1* und *Fenster 2*) stammen von Renovierungsarbeiten in Braunschweig aus dem Jahr 2011 und wurden als Ganzes als Proben genommen. Das Fensterglas wurde manuell entfernt (Abb. 12), ebenso wie anhaftende Metall- und Kunststoffteile. Der Rahmen, dessen Kern bei beiden Fenstern aus Fichtenholz bestand, wurde in etwa 30 cm lange Kanteln geteilt. Die enthaltenen Holzschutzmittel und *PCB* sind als Ergebnisse der Referenzanalytik in Kapitel 5.1 in Tab. 15 dargestellt.



Abb. 12: Zerlegung der Holzfenster (Fenster 1)

Bei einer Kante von *Fenster 1* wurde eine 5 mm tiefe Oberflächenschicht durch Sägen abgetrennt, um den darin enthaltenen Holzschutz und die Farbe abzutrennen. Zur Quantifizierung von PCP wurde Holzmehl von *Fenster 1* (=Fenster 1-1) mit rein mechanisch behandeltem Fichtenholzmehl in fünf Schritten (*Fenster 1-2* bis *Fenster 1-6*) verdünnt (Tab. 8). Dazu wurden die Mehlsorten in 1l-PE-Weithalsflaschen gefüllt und 48 h im Mischer *GFL 3040* (der Fa. Gesellschaft für Labortechnik mbH, Burgwedel/D) bei 21 Umdrehungen pro Minute homogenisiert. Die aus dem Mischungsverhältnis berechneten Konzentrationen konnten mit Referenzmethoden der instrumentellen Analytik bestätigt werden (Kapitel 5.1 Tab. 15).

Tab. 8: Mischung von Holzmehl von Fenster 1 mit unbehandeltem Fichtenholzmehl zur Herstellung holzschutzmittelbehandelter Holzproben unterschiedlicher Konzentration

	Behandeltes Holzmehl (Fenster 1-1)	Unbehandeltes Holzmehl (Fichte unbehandelt)	Mischungs- verhältnis
<i>Fenster 1-1</i>	100,0 g	-	1:0
<i>Fenster 1-2</i>	20,0 g	80,0 g	1:4
<i>Fenster 1-3</i>	10,0 g	90,0 g	1:9
<i>Fenster 1-4</i>	3,5 g	96,5 g	1:28
<i>Fenster 1-5</i>	1,0 g	99,0 g	1:99
<i>Fenster 1-6</i>	0,5 g	99,5 g	1:199

Das Material für den Versuch zur automatischen Sortierung von Altholz enthielt neben Rinde, Holz und Holzwerkstoffen auch Kunststoffe (genaue Zusammensetzung siehe Abb. 39). In dieser beispielhaften, aber durchaus üblichen Zusammensetzung wurde es von einem Erstaufbereiter als AII/AIII-Altholz an einen Altholzverwerter vertrieben. Eine repräsentative Probe der Charge wurde untersucht. Der Feinanteil (< 15 mm) wurde zuvor abgetrennt. Auf weitere Schritte der Probenvorbereitung, wie z. B. Trocknen wurde hier verzichtet, um die Nähe zur industriellen Praxis zu wahren.

4.1.4. Wood-Plastic Composite

Es kamen vier WPC-Granulate mit den unterschiedlichen Kunststoffarten Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Polyvinylchlorid (PVC), Polylactid (PLA) zum Einsatz. Deren Zusammensetzung ist in Tab. 9 dargestellt. Für die Sortierversuche wurden WPC-PE- und WPC-PP-Terrassendielen verwendet, die aus den entsprechenden Granulaten (Tab. 9) mittels Extrusion hergestellt wurden. Anschließend wurden sie in einem Hacker (*Typ 120X400H2WT* der Fa. Klöckner, Hirtscheid-Nistertal/D) bei 725 Umdrehungen pro Minute auf 2-12 cm Kantenlänge zerkleinert.

Tab. 9: Zusammensetzung der WPC-Granulate

Probe	Kunststoff- anteil	Holzanteil	Additive	Quelle
WPC-PE*	27%	70%	2% Haftvermittler, 1% Gleitmittel	selbst hergestellt
WPC-PP*	27%	70%	2% Haftvermittler, 1% Gleitmittel	selbst hergestellt
WPC-PVC	40%	60%		<i>Fibrex</i> der Fa. Anderson, Bayport (MN)/USA
WPC-PLA	30%	70%		<i>Fibrolon</i> der Fa. FKuR, Willich/D

* Granulate auch zur Herstellung der Terrassendielen verwendet

4.1.5. Probenvorbereitung für Ionenmobilitätsspektrometriemessungen

Für die GC-FAIMS-Messungen wurden prinzipiell folgende Schritte der Probenvorbereitung durchgeführt, deren Details in Tab. 10 zusammengefasst sind: Nach der Überführung der Probe in ein mit Deckel und Septum verschlossenes Headspace-Glasgefäß, wurde die Thermodesorption der Inhaltsstoffe mit Hilfe einer Heizplatte durchgeführt. Die Analyten konnten mittels SPME angereichert und vom Dampfraum des Glasgefäßes in den GC-Injektor transferiert werden. Bei der Auswahl des SPME-Fasertyps wurde beachtet, dass die zu analysierenden Pestizide polar und schwerflüchtig sind und z. T. molare Massen größer 300 Da aufweisen. Da es kein Fasermaterial gibt, das diese Anforderungen gänzlich erfüllt, wurden verschiedene getestet. Bei den Echtzeit-FAIMS-Messungen ohne chromatographische Vortrennung entfiel die Entnahme aus dem Dampfraum mittels SPME. Die Probenahme erfolgte direkt durch das Ansaugen der Gasphase über der Probe mit einem beheizten, 30 cm langen Teflonschlauch.

Tab. 10: Einstellungen zur Probenvorbereitung der GC-FAIMS-Messungen

Schritte der Probenvorbereitung	Details
1. Probe in Gefäß überführen	
Wirkstoffe als Reinsubstanz	10 mg in 20 ml Headspace-Glasgefäß mit Deckel mit Septum
Holzproben	10 g der auf < 3 cm zerkleinerten Probe in 100 ml Glasgefäß mit Schraubdeckel mit 1,5 mm Bohrung
2. Thermodesorption	
Temperatur	80 °C (in Einzelfällen auch 110 °C, siehe Tab. 16)
Konditionierungszeit	30 min
3. Entnahme aus Gasphase	
Faser	mit SPME-Technik der Fa. Supelco, Bellefonte/USA 65 µm Polydimethylsiloxan/ Divinylbenzol (PDMS/DVB) (in einigen Fällen auch 7 µm PDMS-Faser, siehe Kapitel 5.2.1)
Anreicherungszeit	3 min für Wirkstoffe 5 min für Holzproben
Desorptionszeit	10 s

4.2. Konfiguration Ionenmobilitätsspektrometrie

Für die Voruntersuchungen für die Ionenmobilitätsspektrometriemessungen wurde eine GC-MS Methode verwendet. Die technischen Details sind in Tab. 11 zu finden. Der Typ der GC-Kapillarsäule wurde so gewählt, dass die stationäre Phase niedrige Polarität aufwies. Dies führt im Allgemeinen dazu, dass polare Stoffe (wie die nachzuweisenden Pestizide) wenig zurückgehalten werden. Auf der anderen Seite gehen damit aber auch niedrige Retentionszeiten einher, was in schnelleren Messungen resultiert.

Tab. 11: GC-MS Konfiguration

Charakteristik	Einstellung
GC-MS-Modell	<i>6890 Plus GC</i> der Fa. Agilent, Santa Clara(CA)/USA
Kapillarsäule	Typ <i>HP-5ms</i> (niedrige Polarität) 0,25 mm Innendurchmesser 25 m Länge 0,25 µm Filmdicke
Trärgas	He 99,999% Reinheit
Temperaturprogramm	80 °C für 2 min, dann mit 7 °C/min auf 250 °C und für 50 min
Massenspektrometer	Typ <i>5973 MSD</i> der Fa. Agilent, Santa Clara(CA)/USA
Software	<i>MSD ChemStation E.02.2.1431</i> Massenbibliothek der Fa. Wiley, Hoboken(NJ)/USA

Der schematische Aufbau des GC-FAIMS^[44] ist in Abb. 13 dargestellt und die dazugehörige Konfiguration in Tab. 12. Die auf der SPME-Faser befindlichen Analyten wurden in einem Injektor mittels Wärme und eines Trärgases auf die GC-Kapillarsäule transferiert. Als GC-Kapillarsäulentyp wurde eine stationäre Phase mittlerer Polarität gewählt, da die Kapillare bei den GC-FAIMS-Messungen deutlich kürzer war als bei den GC-MS-Messungen. Aufgrund der kürzeren Trennstrecke wurde die Wechselwirkung zwischen mobiler und stationärer Phase intensiviert und damit auch die Trennleistung erhöht, alles unter dem Gesichtspunkt möglichst kurze Messzeiten zu gewährleisten. Nach der chromatographischen Vortrennung des Gemischs wird es über eine beheizte Transferleitung im FAIMS ionisiert, erneut getrennt und detektiert.

Tab. 12: GC-FAIMS-Konfiguration

Charakteristik	Einstellung
Injektor	Split/Splitless-Injektor der Fa. Restek, Bellefonte(PA)/USA
Kapillarsäule	Typ <i>HP-1701</i> (mittlere Polarität) 0,25 mm Innendurchmesser 15 m Länge 0,25 µm Filmdicke
GC-Trärgas	N ₂ 99,999% Reinheit 4,4 ml/min Flussrate
Temperaturprogramm	80 °C für 1,5 min, dann mit 10 °C/min auf 170 °C für 20 min
Transferleitung	90 °C
FAIMS	OEM-FAIMS-Sensor der Fa. Owlstone, Cambridge/UK ⁶³ Ni-Ionisationsquelle Umgebungsluft als FAIMS-Driftgas (gefiltert mit Molekularsieb und Aktivkohle)
Software	<i>Owlstone Lonestar Vsn 4.2</i> zur Messung; <i>Originlab Origin Pro 8.6.0G</i> zur Darstellung der Ionenchromatogramme, Bestimmung der Peakpositionen und -flächen und zur Berechnung der Regressionskurven einschließlich der Vertrauensbänder; <i>Mathworks Matlab R2014a</i> zur Erstellung der Dispersions-, Konturen- und Signalplots

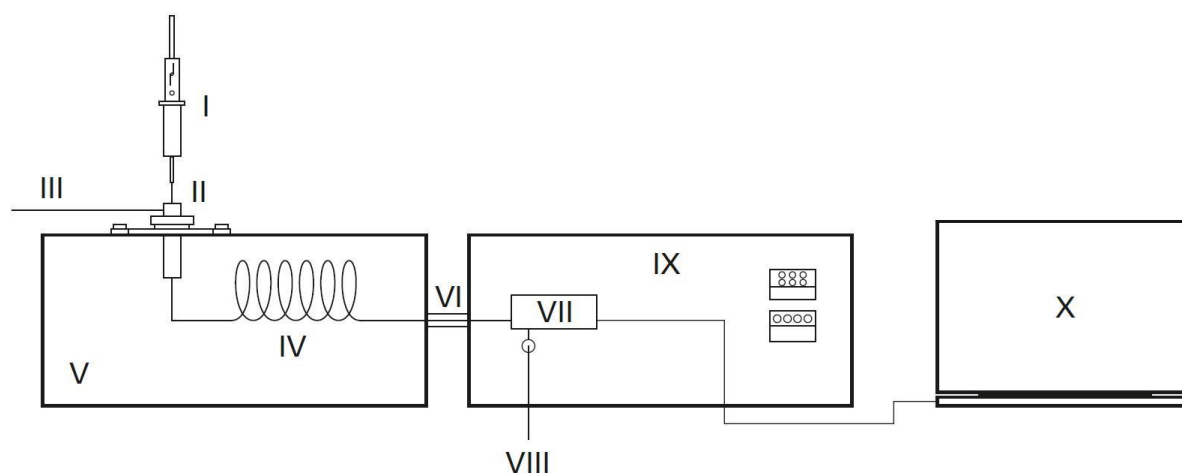


Abb. 13: Schematischer GC-FAIMS-Aufbau: I SPME-Halter mit Faser, II Split/Splitless-Injektor, III GC-Trärgas, IV Kapillarsäule, V GC-Gehäuse mit Ofen, VI beheizte Transferleitung, VII FAIMS mit Ionisationsquelle, VIII FAIMS-Trärgas, IX FAIMS-Gehäuse mit Volumenstromregler, Gaspumpe, Steuereinheiten mit Anzeigen und Ofen, X Computer zur Steuerung, Erfassung und Auswertung der Messungen

4.3. Konfiguration Nahinfrarotspektroskopie

Tab. 13: Vergleich der drei NIR-Messsysteme

Messsystem mit Hyperspektralkamera	Miniaturisiertes Spektroskop	Sortieranlage
<i>SpectralEye NIR2.2</i>	<i>Micro-NIR</i>	<i>Unisort P600F</i>
Fa. inno-spec	Fa. JDSU	Fa. RTT Steinert
Halogenstrahler	Wolframlampen	Halogenstrahler
320 Messpunkte quer über Förderband	1 Messpunkt	40 Messpunkte quer über Förderband
4 nm/Pixel	8 nm/Pixel	4 nm/Pixel
1162-2197 nm	1159-2169 nm	1400-1900 nm
Echtzeitmessung	Mobile, schnelle Messung	Echtzeitmessung und Echtzeitauswertung

4.3.1. Messsystem mit Hyperspektralkamera

Bei diesem Messsystem (Abb. 14) wurde die Probe auf einem schwarzen Förderband (Typ *GUF-P 2000* der Fa. MK Technology Group, Troisdorf/D) mit einer Geschwindigkeit von 4,64 m/min transportiert und mit vier 250 W Halogenstrahlern im 45°-Winkel beleuchtet. Die diffus reflektierte Strahlung wurde senkrecht über dem Förderband von einer Hyperspektralkamera (*SpectralEye NIR2.2* der Fa. inno-spec, Nürnberg/D) aufgezeichnet. Dieses Spektroskop besaß einen gekühlten zweidimensionalen *extended-InGaAs*-Detektor mit einer Auflösung von 320 x 256 Bildpunkten. Zum einen wurde die Förderbandbreite in 320 Bildpunkte räumlich aufgespalten. Zum anderen wurde die Strahlung mit Wellenlängen im Messbereich von 1162-2197 nm in 256 Bildpunkte spektral zerlegt. Pro Sekunde konnten bis zu 330 dieser Rohbilder aufgenommen werden. Durch die Bewegung der Probe kam eine weitere räumliche Dimension in Förderrichtung hinzu. Zur Transformation (Kapitel 2.5.1.1) der absoluten Messwerte wurden der „Weißstrom“ an einem Stück Teflon und die Hintergrundstrahlung bei deaktivierter Beleuchtung gemessen.

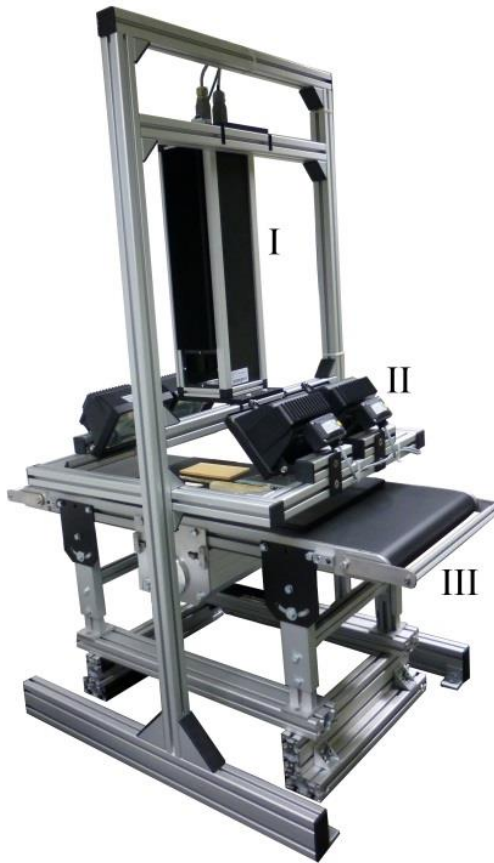


Abb. 14: Messsystem mit I NIR-Hyperspektralkamera, II Halogenstrahlern und III Förderband

Zur Erfassung der Messdaten wurde die Software *inno-spec SICap GB 3.0* verwendet, zur Auswertung und Visualisierung der chemischen Unterschiede mit Hauptkomponentenanalyse (Hyperspektralbilder, Scoreplot und Loadingplot; Kapitel 2.5.2.1) und zur Quantifizierung der Wirkstoffe *Mathwork Matlab R2014a*. Folgende Schritte zur Spektrenvorverarbeitung (Kapitel 2.5.1) wurden appliziert: Transformation, Normierung, Mittenzentrierung, räumliche Glättung mittels Medianfilter und spektrale Glättung mittels Savitzky-Golay-Filter. Außerdem wurden die spektralen Randbereiche mit Wellenlängen von $\lambda < 1250$ nm und $\lambda > 2100$ nm entfernt, da sie ein schlechtes S/N-Verhältnis aufwiesen. *Originlab Origin Pro 8.6.0G* wurde zur Darstellung von NIR-Spektren und Bestimmung der Peakpositionen und Peakflächen verwendet.

4.3.2. Miniaturisiertes Spektroskop

Das miniaturisierte Spektroskop *Micro-NIR* (Fa. JDSU, Milpitas(CA)/USA, Abb. 15) zeichnet sich durch seine geringe Größe von 42 mm Höhe, 45 mm Durchmesser und einer Masse von weniger als 60 g aus. Die Stromversorgung erfolgte über ein USB-Kabel, über das auch die Daten abgerufen werden konnten. Zur Messung wurde das Gerät direkt auf der Oberfläche der Probe platziert. Zwei integrierte Wolframlampen wurden zur Beleuchtung verwendet. Die diffus reflektierte Strahlung wurde von einem Messfleck von $2 \times 4 \text{ mm}^2$ Größe mit einem ungekühlten, eindimensionalen *extended-InGaAs*-Detektor erfasst. Der maximal mögliche Messbereich der Wellenlänge lag im Bereich von 1159 nm bis 2161 nm. Die Aufspaltung in monochromatisches Licht erfolgte mit einem linear-variablen Filter (LVF) auf 128 Bildpunkte. Vor der eigentlichen Messung wurden der „Weißstrom“ an einem Stück Teflon und die Hintergrundstrahlung bestimmt. Ein einzelnes Spektrum konnte in einer Zeit von 0,25 s aufgenommen werden.

Die Software *MicroNIR 1.5.1* wurde zur Erfassung der Messdaten verwendet. Als Spektrenvorverarbeitung wurde lediglich eine Mittelung (siehe Kapitel 5.3.1) und das Entfernen spektraler Randbereiche mit $\lambda < 1200 \text{ nm}$ und $\lambda > 2150 \text{ nm}$ durchgeführt. *Originlab Origin Pro 8.6.0G* wurde zur Darstellung der NIR-Spektren verwendet.



Abb. 15: Miniaturisiertes NIR-Spektroskop auf einer Kiefernholzprobe

4.3.3. Sortieranlage

Die NIR-Sortieranlage *Unisort P600F* (RTT Steinert, Zittau/D, Abb. 16) bestand aus einem schwarzen PVC-Förderband, das 600 mm breit war. Die Geschwindigkeit konnte variabel eingestellt werden, wobei der Maximalwert von 1,88 m/s gewählt wurde. Die Probe wurde auf das Förderband aufgegeben, transportiert und mit vier Halogenstrahlern zu je 300 W Leistung im 45°-Winkel beleuchtet. Die diffus reflektierte Strahlung wurde über 40 Lichtleiter, die quer zur Förderrichtung und im 90°-Winkel installiert waren, an ein NIR-Multiplexerspektroskop (LLA Instruments, Berlin/D) übergeben. An einem externen Hand-sensor ließen sich NIR-Spektren außerhalb des Förderbetriebs messen, um z. B. die Klassenzugehörigkeit einer Probe manuell zu überprüfen. In der Optik des Spektroskops wurde das Licht im Messbereich von 1400-1900 nm spektral in 126 Bildpunkte zerlegt und mit einem eindimensionalen, gekühlten InGaAs-Detektor erfasst. Ein sich mit 50 Hz drehender Spiegel sorgte dafür, dass die 40+1 Messpunkte nacheinander analysiert wurden und dadurch ein quer zur Förderrichtung aufgelöstes Signal erzeugt wurde. Ein Weißabgleich wurde mit weißen Keramikfliesen durchgeführt. Am Ende des Förderbandes war eine Düsenleiste mit 40 Ventilen zur pneumatischen Separation montiert. Aus deren Abstand, der auch dem Abstand zwischen den Lichtleitern entsprach, ergab sich eine minimale Probengröße von 15 mm. Die Einstellung der Druckluftdüsen wurde an die Geometrie und Dichte der Partikel angepasst. Es wurde eine Ausblasverzögerung von zwei bzw. vier Intervallen und eine minimale Ausblaszeit von sieben bzw. fünf Intervallen für die zerkleinerten WPC-Terrassendielen bzw. die dotierten Holzproben/Laborproben verwendet. Es fand eine Zweiwegesortierung statt. Entweder fiel ein Teil am Ende des Förderbands mit seiner natürlichen Fallkurve in den vorderen, ersten Behälter (Durchlass) oder das Ansteuern der jeweiligen Druckluftdüse führte dazu, dass es gezielt ausgeblasen wurde, dadurch eine erhöhte Flugkurve erhielt und in den hinteren, zweiten Behälter geworfen wurde (Auswurf).

Die Rohspektren wurden vorverarbeitet mit Transformation, Normierung, Mittenzentrierung und erster Ableitung (Kapitel 2.5.1). Die Auswertung und Klassifizierung erfolgte mithilfe eines PLS-Modells (partial least squares, Kapitel 2.5.2.1). Zum Anlernen neuer Bestandteile wurden jeweils ca. 400 Spektren verwendet. Hierfür wurde die integrierte Software *KustaSpec 21.10* (Fa. LLA, Berlin/D) eingesetzt. Zur Darstellung der NIR-Spektren wurde *Originlab Origin Pro 8.6.0G* verwendet.



Abb. 16: Sortieranlage mit I NIR-Multiplexerspektroskop, II Lichtleitern, III externem Handsensor, IV Förderband, V Halogenstrahlern, VI Druckluftdüsen, VII Durchlass- und VIII Auswurfbehältern

4.4. Durchführung der Referenzanalytik

Zur Validierung der Untersuchungsergebnisse der innovativen prozessanalytischen Methoden (FAIMS und NIRS) mussten Analysen mit konventionellen Techniken durchgeführt werden. Diese Referenzanalytik wurde wie folgt umgesetzt:

Die dotierten Hölzer konnten als Ganzes untersucht werden. Die Fensterrahmen wurden in Kanteln von ca. 30 cm Länge zerkleinert und jeweils eine dieser Teilproben analysiert. Folgende Probenvorbereitung wurde durchgeführt: Die Proben wurden in einer Schneidmühle (*SM 2000* der Fa. Retsch, Haan/D) bei 695 Umdrehungen pro Minute auf eine Korngröße von < 1 cm vorzerkleinert. Anschließend wurde das Material in einem Trockenschrank (*UFB 500* der Fa. Memmert, Schwabach/D) bei $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis zur Gewichtskonstanz ($\pm 0,1\%$ Masseänderung) getrocknet. Hierbei wurde die Feuchtigkeit des Holzes bestimmt. Alle in dieser Arbeit aufgeführten Konzentrationsangaben beziehen sich auf die Trockenmasse des Holzes. Im Anschluss wurde eine Zerkleinerung in einer Ultrazentrifugalmühle (*ZM 200* der Fa. Retsch, Haan/D) bei 18 000 Umdrehungen pro Minute auf eine Korngröße von $< 250\text{ }\mu\text{m}$ durchgeführt.

Die Analysen der organischen Holzschutzmittelwirkstoffe und der Elementzusammensetzung fanden in einem externen Labor statt. Für PCP wurde die in der AltholzV^[8] beschriebene Methode verwendet. Dazu wurde das Holzmehl einer Soxhletextraktion mit Methanol unterzogen. Der Wirkstoff im Extrakt wurde unter alkalischen Bedingungen mit Essigsäureanhydrid derivatisiert (acetyliert) und mittels GC-MS analysiert. Die anderen Holzschutzmittelwirkstoffe wie Lindan, Dichlofluanid, Tolyfluanid, Propiconazol, Tebuconazol und IPBC wurden in einem gemeinsamen Verfahren bestimmt. Dabei wurde das eingewogene Holzmehl mit Methanol versetzt und einer Ultraschallextraktion unterzogen. Die Analyse fand mittels GC-MS statt.

Die quantitative Bestimmung der für den Holzschutz interessanten Elemente wie Kupfer wurde nach der DIN EN ISO 17294-2^[132] durchgeführt. Nach einem Königswasseraufschluss des Holzes wurde die entstandene Lösung neutralisiert und mittels ICP-MS analysiert.

Die Analyse polychlorierter Biphenyle (PCB) fand nach der in der AltholzV^[8] beschriebenen Methode statt. Sie ist angelehnt an die DIN 38414-20^[133]. Das Holzmehl wurde dabei einer Soxhletextraktion mit n-Hexan unterzogen. Sechs Leitkongenere (Nr. 28, 52, 101, 138, 153 und 180 nach der Ballschmiter/Zell-Nomenklatur^[134]) wurden mittels GC-MS bestimmt. Der (Gesamt)-PCB-Gehalt berechnete sich aus der Summe der Konzentrationen dieser sechs Verbindungen multipliziert mit dem Faktor fünf^[133].

5. Ergebnisse und Diskussion

5.1. Analysenergebnisse der Referenzmethoden

Zur Erforschung innovativer Schnellerkennungsmethoden wurden im Zuge dieser Arbeit dotierte Holzproben und reale Altholzproben untersucht. Zur Validierung dieser Methoden wurden die Proben im Vorfeld mit konventionellen Techniken der instrumentellen Analytik analysiert (Kapitel 4.4). Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tab. 14 und Tab. 15 dargestellt.

Tab. 14: Übersicht der Wirkstoffkonzentrationen dotierter Holzproben

Konzentrationen [mg/kg]	Propiconazol ^a	Tebuconazol ^a	IPBC ^a	Tolyfluanid ^a	Borsäure ^b	Borax ^b	PCP ^a	Cu ^c
<i>DotHolz1-wenig</i>	87	53	15					
<i>DotHolz2-medium</i>	360	220	225					
<i>DotHolz3-viel</i>	570	6350	2150					
<i>DotHolz4=Kiefer behandelt mit Tolyfluanid in Methanol</i>				2050				
<i>Kiefer behandelt mit Borsalzen</i>					4600	3900		
<i>PCP-Cu</i>							80	5240
<i>PCP</i>							180	
<i>Kiefer behandelt</i>	2159	442	397					
<i>Fichte behandelt</i>	2691	642	489					
<i>Buche behandelt</i>	1798	436	463					
<i>Esche behandelt</i>	1751	433	359					
<i>Cu0</i>								1
<i>Cu1</i>								219
<i>Cu2</i>								2064
<i>Cu3</i>								13620
<i>Cu4</i>								19060
<i>Cu5</i>								25390

^a mit GC-MS bestimmt, ^b gravimetrisch bestimmt, ^c mit ICP-MS bestimmt

Tab. 15: Übersicht der in den Altholzproben enthaltenen Holzschutzmittelwirkstoffe und PCB

Konzentration [mg/kg]	PCP ^a	Lindan ^a	Dichlofluanid ^a	PCB ^a
<i>Fenster 1</i>	302	10	23	123
<i>Fenster 1-2*</i>	50			
<i>Fenster 1-3*</i>	27			
<i>Fenster 1-4*</i>	10			
<i>Fenster 1-5*</i>	3			
<i>Fenster 1-6*</i>	1,5			
<i>Fenster 2</i>		11	24	

^a mit GC-MS bestimmt, * Proben enthielten weitere Wirkstoffe (Lindan und Dichlofluanid) und PCB, deren Analyse nicht durchgeführt wurde

5.2. Ionenmobilitätsspektrometrie

5.2.1. Voruntersuchungen

Um zu überprüfen, ob die Probenvorbereitung für die GC-FAIMS-Analyse der organischen Holzschutzmittelwirkstoffe passend gewählt wurde, musste in Voruntersuchungen die Referenzmethode GC-MS zur Identifizierung herangezogen werden. Dazu wurden sowohl die in der Software implementierte Massenbibliothek als auch das Signalmuster der Wirkstoffe als Reinsubstanzen verwendet. Als herausfordernd sind die geringen Dampfdrücke der Pestizide (Tab. 6) anzusehen. Die Substanzen mussten für die IMS-Messung verdampft werden. Mit 80 °C wurde dafür eine moderate Temperatur gewählt. Dies hatte den Grund, dass die Analyse in den Prozess der Altholzaufbereitung übertragbar bleiben sollte. Tests mit Heizstrahlern zeigten, dass Hackschnitzel in Bewegung auf einem Förderband auf diese Temperatur erhitzt werden konnten. Höhere Temperaturen bergen zudem die Gefahr von irreversiblen Veränderungen des Holzes und erhöhen das Risiko eines Brandes. Weitere Schwierigkeiten bestanden in den relativ geringen Wirkstoffkonzentrationen im Holz und der Fixierung z. B. durch Eindringen in die Tiefe oder der Bildung chemischer Bindungen. Zudem war unklar, inwieweit sich die SPME-Technik mit der ausgewählten Faser eignete, Pestizide aus der Gasphase über der festen Probe in den Analysator zu transferieren.

Die Headspace-Analyse von *Fenster 1* ergab, dass sich die Pestizide PCP und Lindan bei einer Heizplattentemperatur von 80 °C mit SPME-GC-MS nachweisen ließen. Polychlorierte Biphenyle (PCB) waren ebenfalls detektierbar. Im Unterschied zu den Ergebnissen der Referenzmethode, wo eine Lösemittlextraktion verwendet wurde, wurden hier vor allem gering-

substituierte PCB-Kongenere mit zwei bis vier Chloratomen nachgewiesen. Eine mögliche Ursache hierfür sind die niedrigeren Dampfdrücke der höher chlorierten PCB, durch die sie bei 80 °C in geringerem Maße in die Gasphase überführt und damit analysiert wurden. Zudem spielt das SPME-Fasermaterial eine Rolle. Mittels DVB/PDMS lassen sich nicht alle Stoffe in gleicher Intensität aus der Gasphase extrahieren, wodurch es zu einer substanzspezifischen Anreicherung kommt, die in diesen Fall möglicherweise zu einem vermehrten Nachweis gering chlorierter PCB führte. Dichlofluanid konnte in *Fenster 2* (Tab. 15) nicht nachgewiesen werden, selbst wenn es zusätzlich als Reinsubstanz zugegeben wurde. In einem weiteren Experiment ließ sich die Verbindung bei einer Temperatur von 110 °C nachweisen, es gab aber Anzeichen für eine Zersetzung des Moleküls. Möglicherweise hätte eine etwas geringere Temperatur zwischen 80 °C und 110 °C nicht zur Zersetzung geführt oder ein anderes SPME-Fasermaterial hätte den Wirkstoff auch unter milderen Bedingungen in ausreichender Menge aufnehmen können. Tolyfluanid konnte im Dampfraum von *DotHolz4* detektiert werden. Die erste dotierte Holzprobe (*DotHolz1-medium*) enthielt Propiconazol, Tebuconazol und IPBC, von denen nur Propiconazol nachweisbar war. Für die zwei anderen Pestizide wurde alternativ eine 7 µm PDMS-Faser für die SPME verwendet, was schließlich zum Erfolg führte. Hier zeigt sich erneut die Bedeutung des SPME-Fasermaterials beim Transfer der Pestizide, da es sich um eine substanzspezifische Extraktion handelt. K-HDO und Fenoxycarb konnten nicht erkannt werden, obwohl auch hier andere SPME- und Thermodesorptionsparameter getestet wurden. Die Ursache liegt wahrscheinlich in der Tatsache, dass diese Stoffe für eine GC-MS Analyse nicht in ausreichender Menge verdampft werden konnten. So weist Fenoxycarb den niedrigsten Dampfdruck der ausgewählten Wirkstoffe auf (Tab. 6). Diese zwei Verbindungen werden daher auch üblicherweise mit der Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC) und nicht mit GC-MS analysiert. Des Weiteren kann aus dem gescheiterten Nachweis nicht zwangsläufig geschlossen werden, dass diese Verbindungen nicht doch im Dampfraum in vermutlich sehr niedriger Konzentration vorhanden waren und auf der SPME-Faser aufgebracht werden konnten. Offenbar war nur die Detektionsmethode unpassend. Das heißt, die Probenvorbereitung und Probennahme als solche waren möglicherweise erfolgreich. Die Chance zum Nachweis dieser zwei Pestizide mit FAIMS bestand deshalb weiterhin. Insgesamt ließ sich feststellen, dass die Parameter der Thermodesorption und anschließender SPME passend eingestellt waren, um die meisten organischen Holzschutzmittelwirkstoffe und PCB für die Analyse vorzubereiten.

5.2.2. Identifikation von Holzschutzmitteln mit GC-FAIMS

Ein Ziel der GC-FAIMS-Messungen war es, Wirkstoffsignale im komplexen Gemisch natürlicher und künstlicher Holzinhaltsstoffe zu identifizieren. Dazu wurde z. B. *Fenster 1* untersucht, dass u. a. PCP enthielt. Um diesen Wirkstoff zu identifizieren, galt es eine möglichst ähnliche Referenz ohne Holzschutzmittelbehandlung zu finden. Aus diesem Grund wurden bei einer Teilprobe (*Fenster 1 ohne Oberfläche*) die äußeren 5 mm der Oberfläche von *Fenster 1* abgetragen und damit auch der oberflächlich aufgebraachte Holzschutz entfernt. Die Breite der entfernten Oberflächenschicht und die damit verbundene Eindringtiefe der Pestizide beruhte auf der Veröffentlichung von Thurmann^[23], wonach sich in den äußeren 5 mm 99% des PCPs und 100% des Lindans wiederfanden. Um zu überprüfen, ob das Analysengerät und alle Leitungen frei von verschleppten Kontaminationen von vorangegangenen Messungen waren, wurde vor jedem Versuch eine *Blindprobe* (Abb. 17) untersucht. Dabei handelte es sich um ein leeres Glasgefäß, in das später die Probe gefüllt wurde. War das „Grundsignal“ niedrig genug und keine Peaks zu erkennen, so war eine ausreichende Sensitivität des Gerätes gewährleistet und die Messung der Probe konnte gestartet werden. Der Vergleich der Ionenchromatogramme von *Fenster 1 mit Oberfläche* und *Fenster 1 ohne Oberfläche* (Abb. 17) zeigte, dass meist die gleichen Signale vorhanden waren, jedoch in unterschiedlicher Intensität. Es ist zu vermuten, dass diese durch die gemeinsamen natürlichen Holzinhaltsstoffe verursacht wurden. Die zwei Peaks bei 2,3 min und 12,5 min im negativen Modus fanden sich jedoch nur bei *Fenster 1 mit Oberfläche*, d. h. mit Holzschutzmitteln wieder. PCP als Reinsubstanz lieferte nach denselben Retentionszeiten Signale (Abb. 17). Das heißt, der Wirkstoff PCP konnte im komplexen Gemisch identifiziert werden. Das chlorierte Phenol zeigte auch im positiven Modus intensive Signale, die aber nicht genutzt werden konnten, da es zu Überlappungen mit Signalen der Holzmatrix (Terpene, Fette, Ligninfragmente, Gerbstoffe, Harze, etc.) kam.

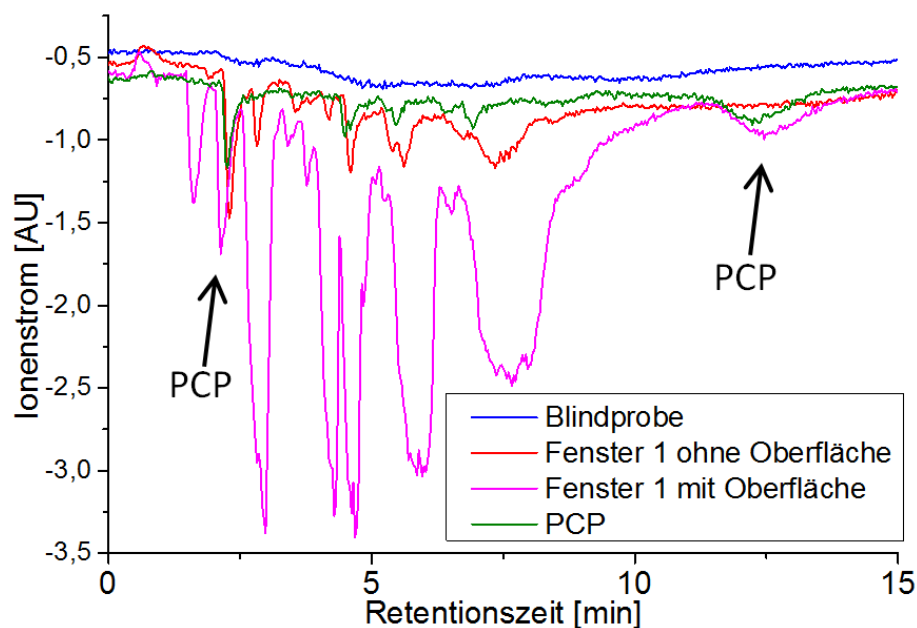


Abb. 17: Ionenchromatogramme zur Identifikation des „PCP-Peaks“ im negativen Modus bei CV= -0,1 V und DF= 41%

Bei dem Versuch, Lindan als Reinsubstanz auf dieselbe Art und Weise wie PCP zu analysieren, zeigten sich nur sehr schwache Signale. Eine Erhöhung der Anreicherungszeit von 3 min auf 5 min lieferte kein besseres Ergebnis, wohingegen die Erhöhung der Heizplattentemperatur auf 110 °C zum Erfolg führte. Der Wirkstoff wies im negativen Modus bei einer Retentionszeit von 3,1 min ein Signal auf, das sich auch in *Fenster 2* wiederfand (Abb. 18). Das Molekül enthält sechs Chloratome. Dieses oder Fragmente wie z. B. $(H_2O)_nCl$ fungieren als Elektronenakzeptoren, weshalb vor allem Produktionen im negativen Modus zu sehen waren. *Fenster 2* enthielt außerdem Dichlofluamid, das bei 1,0 min im negativen Modus und bei 10,8 min im positiven Modus Peaks aufwies und somit sowohl als Elektronenakzeptor als auch als Protonenakzeptor fungierte. Lindan besitzt einen niedrigeren Dampfdruck als PCP, was eine mögliche Ursache für die benötigte höhere Temperatur war. Dichlofluamid hat jedoch einen noch niedrigeren Dampfdruck als Lindan, konnte aber bereits bei 80 °C detektiert werden. Neben der Verdampfungstemperatur waren die substanzspezifische Anreicherung auf der SPME-Faser und die Wirkstoffkonzentration im Holz weitere wichtige Einflussfaktoren, die in diesem Fall zu den genannten Unterschieden führten.

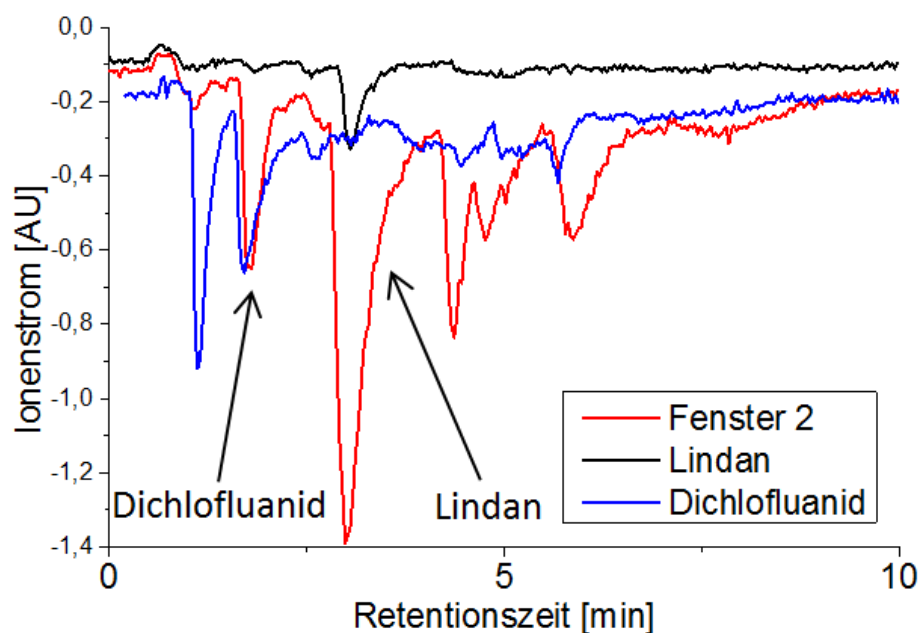


Abb. 18: Ionenchromatogramme zur Identifikation des „Lindan-Peaks“ und des „Dichlofluanid-Peaks“ im negativen Modus bei CV= 0,1 V und DF= 41%

In ähnlicher Art und Weise wurden die Versuche für alle neun mit GC-FAIMS untersuchten Wirkstoffe (Dichlofluanid, Fenoxycarb, IPBC, K-HDO, Lindan, PCP, Propiconazol, Tebuconazol und Tolyfluanid) durchgeführt. Eine Übersicht der gefundenen Signale in den Ionenchromatogrammen im positiven und negativen Modus ist in Tab. 16 dargestellt. Jeder Stoff erzeugte mindestens einen starken Peak, anhand dessen er identifiziert werden konnte. Es ist festzustellen, dass auch die zwei Wirkstoffe Fenoxycarb und K-HDO nachgewiesen wurden, die bei den Voruntersuchungen mit GC-MS Probleme bereiteten. Dies ist ein weiteres Beispiel dafür, dass das FAIMS die richtige instrumentelle Wahl zur Analyse organischer Holzschutzmittelwirkstoffe darstellt, insbesondere, wenn diese in sehr niedrigen Konzentrationen vorhanden sind. Abgesehen von Lindan zeigten alle Pestizide Signale im positiven Modus. Es ist jedoch zu erwähnen, dass die natürlichen Holzinhaltsstoffe in diesem Modus besonders intensive und breite Banden verursachten, durch die die Identifikation aufgrund von Überlagerungen erschwert wurde. Daher sollte auch auf die Informationen aus dem negativen Modus zurückgegriffen werden. Die Messzeit des FAIMS‘ bleibt davon unbeeinflusst, im Gegensatz zur konventionellen time-of-flight-IMS, bei der die Modi nacheinander gemessen werden, was mehr Zeit in Anspruch nimmt.

Tab. 16: Überblick der Wirkstoffsignale in den Ionenchromatogrammen der GC-FAIMS-Messungen bei DF= 41%

Wirkstoff	Temperatur [°C]	Retentionszeit der Signale im positive Modus [min]	Retentionszeit der Signale im negativen Modus [min]
Dichlofluanid	80	2,4; 2,7; 4,7; 5,1; 7,6; 10,8	1,0 ; 1,5; 2,4 ; 4,8
Fenoxycarb	80	4,1 ; 5,5; 7,7; 11,9	0,9; 2,8
IPBC	80	2,0; 3,5 ; 6,9	3,4; 7,5
K-HDO	80	3,3 ; 5,0; 7,4; 11,4	0,9; 3,7
Lindan	110	5,0; 5,3; 8,0	2,5 ; 3,1 ; 3,9; 5,1
PCP	80	2,3 ; 4,5; 5,0; 5,4; 7,4; 11,3	2,3 ; 4,5; 6,9; 12,5
Propiconazol	80	1,4; 2,7; 4,0 ; 6,8; 10,5	2,8 ; 4,0; 5,7
Tebuconazol	110	1,5 ; 3,7; 5,2; 7,9	0,5; 1,0; 2,3
Tolyfluanid	80	2,4; 7,2 ; 7,7	2,6; 6,6

Intensive Signale in Fettschrift

5.2.3. Unterscheidung von behandeltem und unbehandeltem Holz mit GC-FAIMS

Im vorangegangenen Kapitel wurde gezeigt, dass die Wirkstoffe in einer mit Holzschutzmitteln behandelten Altholzprobe identifiziert werden können. Dadurch war auch eine Unterscheidung von unbehandeltem Altholz möglich. Für eine spätere Separation von behandeltem und unbehandeltem Holz in einer Sortieranlage nach der Erkennung mit FAIMS ist es jedoch nicht zwingend notwendig, die enthaltenen Wirkstoffe zu identifizieren. Es genügt, den durch die Holzschutzmittelbehandlung verursachten Unterschied festzustellen. Ziel war es zu prüfen, ob dies für weitere dotierte Hölzer umsetzbar war. Dazu wurde z. B. *DotHolz2-medium* untersucht, das mit den Wirkstoffen Propiconazol, Tebuconazol und IPBC dotiert war. Die Fungizide wurden in Anlehnung an handelsübliche Präparate gewählt. Auch deren Konzentrationen im Holz lagen im üblichen Bereich^[26]. Das dotierte Holz wurde nun mit einer unbehandelten Probe (*unbehandelte Kiefer*) verglichen. Alle drei Pestizide lieferten als Reinsubstanz charakteristische Ionenchromatogramme, sowohl im negativen als auch im positiven Modus. Nichtsdestotrotz war es aufgrund von Überlappungen nicht realisierbar, die Signale einzelnen Substanzen im Ionenchromatogramm der mit diesen Mitteln dotierten Holzprobe (*DotHolz2-medium*) zuzuordnen. Mit dem GC-FAIMS-System war es somit nicht möglich, dieses komplexe Stoffgemisch aufzutrennen. Dennoch ergaben sich im Vergleich zur Probe *unbehandelte Kiefer* deutliche Unterschiede in den Ionenchromatogrammen im positiven Modus (Abb. 19). Die Unterschiede traten zudem genau bei den Retentionszeiten auf, bei denen

auch die Wirkstoffe Signale zeigten. Dieser Befund diente als Indikator für eine Behandlung mit Holzschutzmitteln.

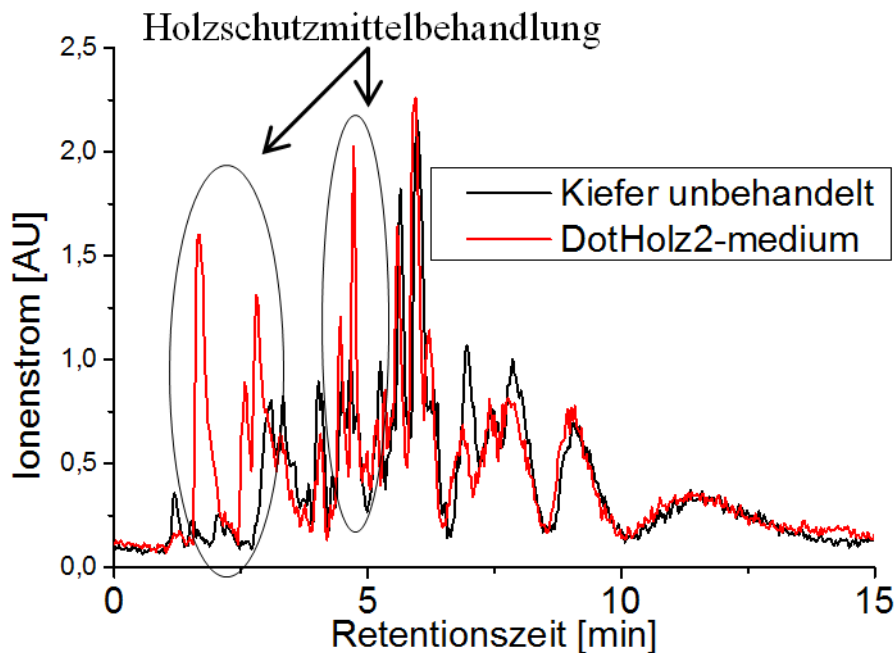


Abb. 19: Ionenchromatogramme zur Unterscheidung von holzschutzmittelbehandeltem Holz und unbehandeltem Holz im positiven Modus bei $CV = -0,2$ V und $DF = 41\%$

In einem weiteren Experiment wurde gezeigt, dass die Signale, die zur Unterscheidung des behandelten vom unbehandelten Holz verwendet wurden, tatsächlich von den Holzschutzmitteln verursacht wurden. Aus diesem Grund wurden zwei zusätzliche, dotierte Holzproben untersucht, die weniger (*DotHolz1-wenig*) bzw. mehr (*DotHolz3-viel*) derselben drei Holzschutzmittelwirkstoffe enthielten (Abb. 20). Der Peak bei ca. 8 min vergrößerte sich mit steigender Wirkstoffkonzentration. Damit ließ sich oben formulierte These beweisen.

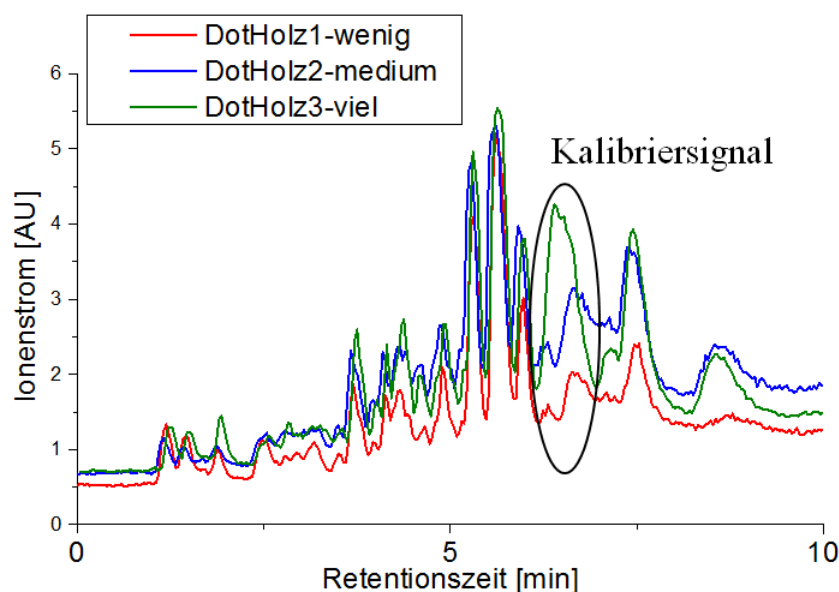


Abb. 20: Ionenchromatogramme dreier dotierter Holzproben mit denselben Wirkstoffen in drei unterschiedlichen Konzentrationen im positiven Modus bei CV= -0,3 V und DF= 41%

5.2.4. Unterscheidung von Holzarten mit GC-FAIMS

Es wurde nachgewiesen, dass mit Holzschutzmitteln behandeltes Holz von unbehandeltem Holz mittels GC-FAIMS unterscheidbar ist (Kapitel 5.2.3). Dabei kam Kiefernholz zum Einsatz, das auch zur Herstellung der dotierten Hölzer diente. Es galt die Frage zu klären, ob diese Differenzierung von der Holzart abhängig ist. Dazu wurden die Ionenchromatogramme von Kiefern-, Fichten-, Buchen- und Eschenholz gemessen. Vor allem im positiven Modus wiesen die Holzarten deutliche Unterschiede auf (Abb. 21). Jede Holzart besitzt ihr eigenes charakteristisches Emissionsmuster. Das heißt, beim Vergleich von behandeltem und unbehandeltem Holz muss stets die adäquate Holzart als Referenz genutzt werden. Um auszuschließen, dass die Ergebnisse zufälliger Natur waren, wurden drei verschiedene Kiefernholztafeln gemessen, mit nahezu deckungsgleichen Ionenchromatogrammen. Es wurde deutlich, dass es nicht trivial war, einen unbelasteten Hintergrund zu definieren.

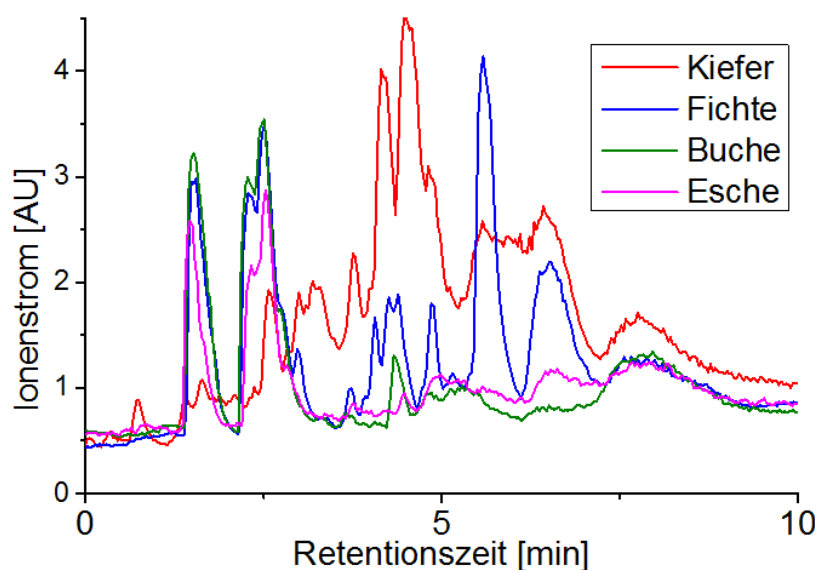


Abb. 21: Ionenchromatogramme zur Unterscheidung von Holzarten im positiven Modus bei CV= -0,3 V und DF= 41%

5.2.5. Quantifizierung von Holzschutzmitteln mit GC-FAIMS

Um zu überprüfen, ob die quantitative Bestimmung von Holzschutzmittelwirkstoffen mit SPME-GC-FAIMS überhaupt möglich ist, wurde für das Pestizid IPBC ein erstes semi-quantitatives Kalibriermodell erstellt. Dazu wurden die Ionenchromatogramme der drei dotierten Holzproben mit unterschiedlicher IPBC-Konzentration gemessen und die Peakflächen des Kalibriersignals bei ca. 6,5 min (Abb. 20) bestimmt. An dieser Stelle ergab sich der notwendige Zusammenhang, dass sich mit steigender Konzentration auch das Signal vergrößerte. Die Peakflächen wurden mit der jeweiligen Wirkstoffkonzentration in Verbindung gebracht (Abb. 22). Es ergab sich ein linearer Zusammenhang, mit dessen Hilfe unbekannte IPBC-Gehalte innerhalb des Kalibrierbereichs bestimmt werden können. Generell sind für belastbare Konzentrationsbestimmungen, wie z. B. zur Überwachung gesetzlicher Grenzwerte, jedoch deutlich mehr Stützstellen und damit auch mehr dotierte Holzproben notwendig.

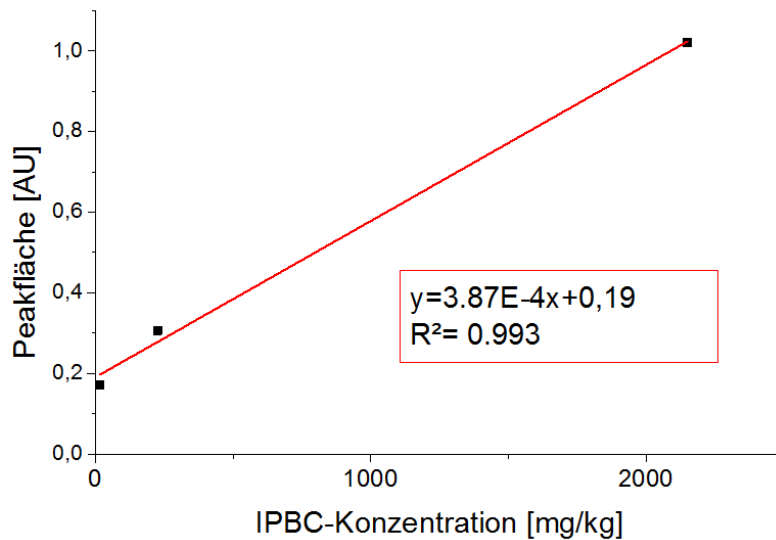


Abb. 22: Halbquantitatives Kalibriermodell zur Abschätzung des IPBC-Gehalts in dotierten Hölzern

Ein aufwändigeres Kalibriermodell wurde erstellt, um zu prüfen ob übliche Anwendungskonzentrationen von PCP im Altholz messbar sind. Dazu wurde Holzmehl von *Fenster 1* (=Fenster 1-1) in fünf unterschiedlichen Verhältnissen mit unbehandeltem Fichtenholzmehl vermischt (*Fenster 1-2* bis *Fenster 1-5*, Tab. 8). Dadurch lagen sechs Proben mit verschiedenem PCP-Gehalt (Tab. 15) vor, deren Ionenchromatogramme (Abb. 23) mit GC-FAIMS gemessen wurden.

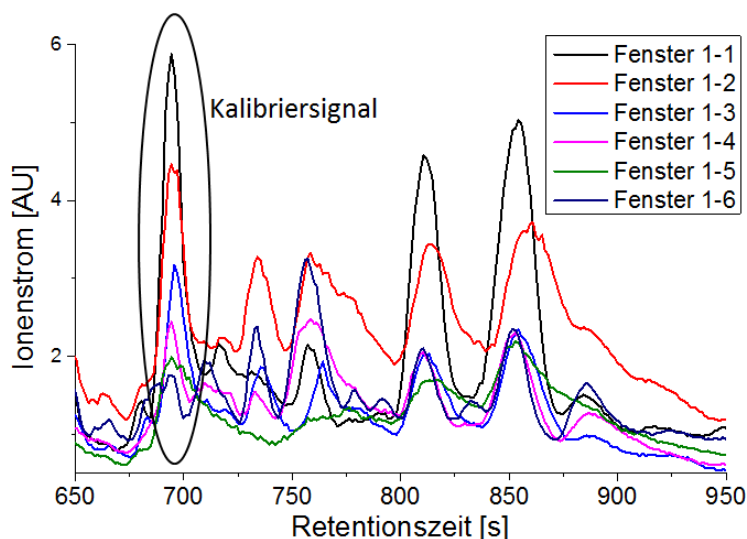


Abb. 23: Ionenchromatogramme zur Quantifizierung von PCP in Altholz im positiven Modus bei CV= 0,37 V und DF=40%

Bei mehreren Signalen ergab sich der erhoffte direkt proportionale Zusammenhang zwischen der Wirkstoffkonzentration und der Peakfläche. Die Signale bei 815 s und 855 s zeigten bei den drei niedrigsten Wirkstoffkonzentrationen jedoch annähernd gleichbleibende Peakflächen. Die Ursache dafür lag möglicherweise darin, dass sich unter dem „PCP-Peak“ ein weiteres Signal verbarg, dass durch die natürlichen Holzinhaltsstoffe hervorgerufen wurde und erst bei entsprechend kleinerem Wirkstoffsignal sichtbar wurde. Die nativen Stoffe kommen in den sechs Proben von *Fenster 1* annähernd in derselben Konzentration vor und führten in diesem Fall dazu, dass die drei am schwächsten behandelten Hölzer für die Kalibrierung nicht verwendet werden konnten. Diese Einschränkung galt jedoch nicht für das Signal bei 695 s. Bei diesem nahm die Peakfläche mit fallender Konzentration für alle Wertepaare schrittweise ab. In Abb. 24 wurden die beiden Größen gegeneinander aufgetragen. Eine herkömmliche lineare Regression war hier unpassend. Eine Exponentialfunktion beschrieb den Zusammenhang zwischen der Peakfläche und der Konzentration besser. Mit der Gleichung der Regressionskurve kann man nun mit PCP dotierte Hölzer unbekannter Konzentration bestimmen. Es war auffällig, dass die Kurve bei besonders hohen und besonders niedrigen Konzentrationen abflachte und sich jeweils einem Grenzwert asymptotisch annäherte. Dies ist für eine Ionenmobilitätsspektrometriemessung nicht ungewöhnlich, da die Technik durch einen relativ kleinen linearen Bereich der Kalibrierkurve gekennzeichnet wird^[34]. Die Ursachen dafür liegen darin begründet, dass bei der Messung hoher Konzentrationen die Sättigung des Gerätes erfolgt. Das heißt, ab einer gewissen Konzentration wird der Anstieg der Konzentration nicht mehr empfindlich genug durch einen Anstieg des Signals wiedergegeben. Dies liegt z. B. in der limitierten Ionisationsleistung des β -Strahlers (^{63}Ni) begründet, genauso wie in konkurrierenden Ionisationsreaktionen bei der Bildung von Produkten. Über Umwege, z. B. Verdünnung der Probe oder einer Dosierschleife, sind auch höhere Konzentrationen messbar. Es ist fraglich, ob dieses Vorgehen in diesem Fall sinnvoll ist, da sowieso nur ein Ja/Nein-Befund notwendig ist und die genaue Höhe der Holzschutzmittelbehandlung für eine spätere Sortierung von Altholz eher von akademischem Interesse ist. Bei sehr niedrigen Konzentrationen werden im FAIMS nicht mehr ausreichend Analytmoleküle ionisiert und damit analysiert, d. h. auch hier ist das Gerät nicht mehr empfindlich genug. Diesen Bereich kann man durch geeignete Anreicherungsschritte hin zu geringeren Konzentrationen verschieben.

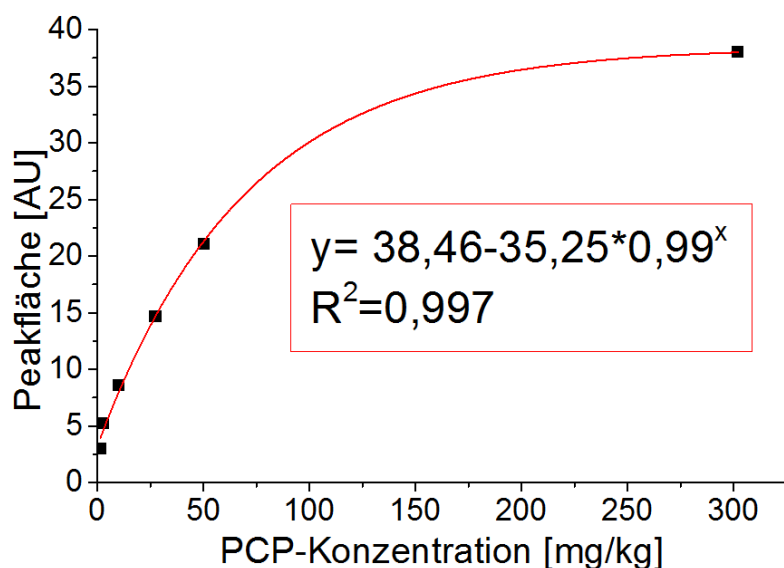


Abb. 24: Kalibriermodell zur Bestimmung des PCP-Gehalts in Altholz mittels GC-FAIMS

Die PCP-Bestimmung wurde für alle sechs Proben dreimal wiederholt. Entsprechend DIN 32645^[135-136] berechnete sich die Nachweisgrenze (NWG) für PCP wie folgt: Die Peakfläche bei der höchsten Konzentration wurde nicht mit einbezogen. Dieses Wertepaar lag deutlich außerhalb des linearen Bereichs. Eine der mathematischen Voraussetzungen für die Berechnung der NWG nach DIN 32645 ist jedoch, dass zwischen der Messgröße und der Zielgröße ein funktionaler Zusammenhang besteht, der durch eine Gerade beschrieben werden kann^[135]. Des Weiteren wurde die übliche Irrtumswahrscheinlichkeit von $\alpha = 5\%$ für die Vertrauensbänder gewählt. Die Berechnung der Nachweisgrenze lässt sich anhand Abb. 25 anschaulich erklären: Man zeichnet eine Gerade ein, die parallel zur horizontalen Achse verläuft und sich auf der Höhe des Schnittpunkts des oberen Vertrauensbands mit der vertikalen Achse erstreckt. Die Konzentration, bei der diese Gerade die Regressionsgerade aus der linearen Anpassung schneidet, ist die Nachweisgrenze. Für die GC-FAIMS-Analyse von PCP ergab sich eine Nachweisgrenze von 7 mg/kg. Im Vergleich zum Referenzverfahren mit GC-MS (NWG = 0,1 mg/kg^[8]) war diese relativ hoch – zu hoch, um z. B. den Grenzwert für die stoffliche Nutzung von Altholz von 3 mg/kg^[8] zu kontrollieren. Das primäre Ziel dieses Experiments war es jedoch nicht, eine möglichst geringe NWG zu bestimmen, sondern mit PCP behandeltes Altholz zu erkennen. Hölzer, die mit diesem Wirkstoff zum Zwecke des Holzschutzes versetzt wurden, weisen üblicherweise höhere Gehalte im Bereich von 50 mg/kg bis 1000 mg/kg^[26] auf. Dieser Bereich wird von den hier untersuchten realen Altholzproben mit Konzentrationen von 1,5 mg/kg bis 302 mg/kg gut abgedeckt. Des Weiteren basiert die in dieser Arbeit gezeigte Nachweisgrenze auf der Berechnung nach einer Norm^[135] und nicht auf

einer Schätzung anhand weniger Stützstellen wie in anderen Veröffentlichungen, z. B. von Vogt und Schulze^[79] (geschätzte NWG für PCP mit IMS von ca. 2 mg/kg) oder Ritchie und Rudolph (geschätzte NWG für PCP mit IMS von 1 mg/kg). Anhand der Erfahrungen mit den GC-FAIMS-Versuchen ist davon auszugehen, dass die Nachweisgrenze mit der hier beschriebenen Methode durch die Messung gering belasteter Proben (< 1 mg/kg) und einer optimierten SPME-Anreicherung ungefähr um den Faktor 10, d. h. auf eine NWG von ca. 0,7 mg/kg reduzierbar ist. Damit ist sie mindestens so niedrig, wie in den genannten Veröffentlichungen anderer Wissenschaftler. Somit lautet die Einschätzung, dass mit GC-FAIMS auch der in der AltholzV festgehaltene Grenzwert zur stofflichen Nutzung von Altholz kontrolliert werden kann.

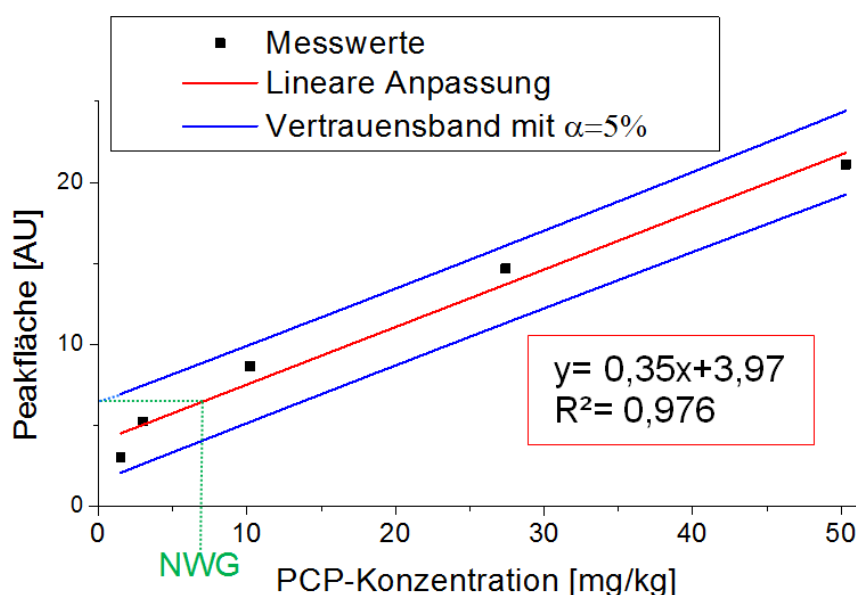


Abb. 25: Bestimmung der Nachweisgrenze (NWG) von PCP der GC-FAIMS-Messungen entsprechend DIN 32645

5.2.6. FAIMS-Messungen ohne chromatographische Vortrennung

Die Analysezeit der GC-FAIMS-Messungen betrug etwa 10-15 Minuten. Aus prozessanalytischer Sicht ist es vorteilhaft, wenn man diese weiter verringert. Eine Maßnahme stellte der Verzicht auf die chromatographische Vortrennung dar, d. h. es fand lediglich eine Trennung des Stoffgemischs im elektrischen Feld des FAIMS‘ statt. In Abb. 26 sind zwei Dispersionsplots gezeigt. Generell wird in einem Dispersionsplot die Abhängigkeit des Detektorsignals (=Ionenstrom) von der elektrischen Feldstärke (Dispersionsfeld) und von der Kompensationsspannung dargestellt. Bei der Analyse der zwei Grafiken ist zu beobachten, dass die Signale

bei der mit Holzschutzmitteln behandelten Probe auf der rechten Seite intensiver sind. Der „Signalbaum“ lässt sich dabei in zwei Teilbereiche unterteilen. Der „Ast“ links unten resultiert aufgrund von Reaktandionen, die „Äste“ rechts oben aufgrund von Produktionen. Das heißt, durch die Anwesenheit von Holzschutzmitteln in der Oberfläche von *Fenster 1* werden mehr Reaktandionen zu Produktionen umgesetzt. Deshalb werden, genau genommen, der Reaktandionenpeak schwächer und der Produktionenpeak intensiver. Eine Unterscheidung von unbehandeltem und mit Holzschutzmitteln behandeltem Holz war somit möglich. Ohne die chromatographische Vortrennung blieb jedoch unklar, welche Ionen genau für die Unterschiede verantwortlich waren, genauso wie der beteiligte Wirkstoff nicht identifiziert werden konnte. Diese Informationen sind für eine spätere Sortierung nicht zwingend notwendig, weshalb der Versuch als erfolgreich anzusehen ist, auch im Hinblick auf die Verkürzung der Messzeit, die nur noch ca. fünf Minuten betrug.

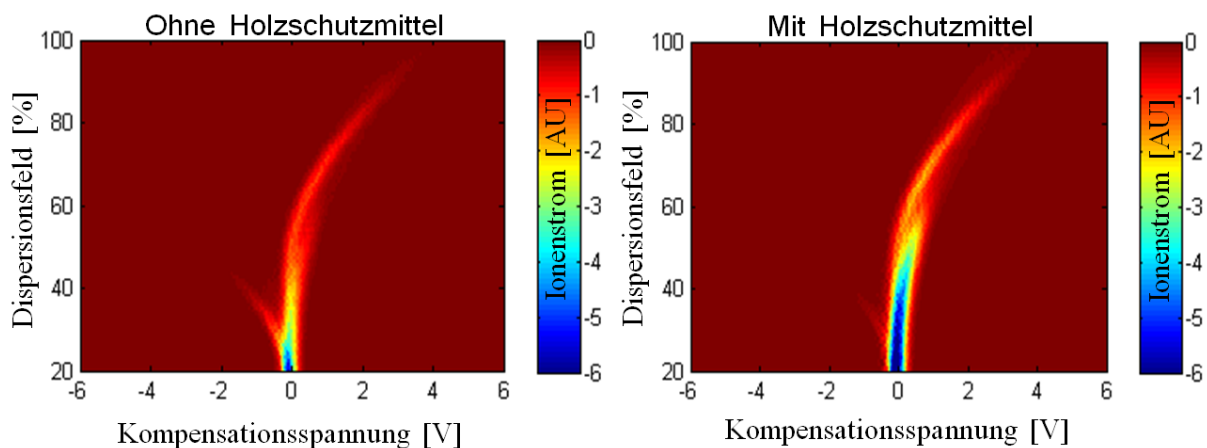


Abb. 26: Dispersionsplots zur Unterscheidung von unbehandeltem Holz (links, Fenster 1 ohne Oberfläche) und behandeltem Holz (rechts, Fenster 1 mit Oberfläche) im negativen Modus

Um die Messzeit noch weiter zu reduzieren, wurde anhand des Dispersionsplots gezielt ein DF-Wert ausgewählt, bei dem die Trennleistung möglichst groß war, ohne dass die Sensitivität des Ionenstroms einen kritischen Wert unterschritt. Generell gilt, dass mit steigender elektrischer Feldstärke, d. h. größerem DF-Wert die Sensitivität des Detektorsignals fällt. Dies wird auch in Abb. 26 deutlich, in der das Detektorsignal (Ionenstrom) durch die Farbgebung symbolisiert wird. Mit der Selektivität verhält es sich umgekehrt. Mit steigender elektrischer Feldstärke steigt die Selektivität, d. h. die „Äste wandern weiter auseinander“ und die Stoffe der Mischung lassen sich besser voneinander unterscheiden. Für die folgenden Experimente wurde ein Dispersionsfeld von 75% gewählt und Echtzeitmessungen durchgeführt. Alle neun

Holzschutzmittelwirkstoffe zeigten im Vergleich zur Blindprobe (leeres Glasgefäß) deutliche Signale. Zudem wurde die Sensitivität im positiven und negativen Modus evaluiert (Tab. 17).

Tab. 17: FAIMS-Sensitivität bei der Erkennung von Holzschutzmittelwirkstoffen ohne chromatographische Vortrennung bei DF=75%

Wirkstoff	Temperatur [°C]	Sensitivität positiver Modus	Sensitivität negativer Modus
Dichlofluanid	80	++	++
Fenoxycarb	80	++	0
IPBC	80	+	++
K-HDO	80	++	++
Lindan	80	0	++
PCP	80	+	++
Propiconazol	80	++	0
Tebuconazol	110	++	++
Tolyfluanid	80	++	+

++ intensives, + mäßiges, 0 schwaches Signal

Der Nachweis der Pestizide mit FAIMS ohne chromatographische Vortrennung ist in Abb. 27 beispielhaft an IPBC im negativen Modus dargestellt. Es ist zu bemerken, dass auf der waagerechten Achse jeweils die Ablaufzeit dargestellt ist und nicht wie bislang die Retentionszeit. Bei der Echtzeitmessung erhielt man direkt nach dem Zudosieren des Analyten ein Signal. Zu leichten Verzögerungen kam es durch das Einströmen der verdampften Probe über einen beheizten Teflonschlauch. Diese Totzeit entspricht näherungsweise der Differenz zwischen der Zeit, an der der Peak seine maximale Größe erreicht und der Startzeit des Peaks (~0,14 min). Im Konturenplot und Signalplot sieht man den deutlichen Unterschied zwischen der Blindprobe (leeres Glasgefäß, bei 0,5 min) und der Substanz (bei 1,8 min). Selbst die Blindprobe führte zu einem schwachen Anstieg des Signals. Das Ausspülen aller Analytmoleküle aus dem System nahm eine gewisse Zeit in Anspruch. Dies wurde am Peak tailing deutlich. Es stellte sich zum einen heraus, dass das FAIMS hochempfindlich reagierte. Zum anderen konnte eine Verschleppung von Substanzen in der Apparatur leicht zu einer Überladung des Gerätes führen, in deren Folge es zur Wiederherstellung der Sensitivität langwierig gespült werden musste.

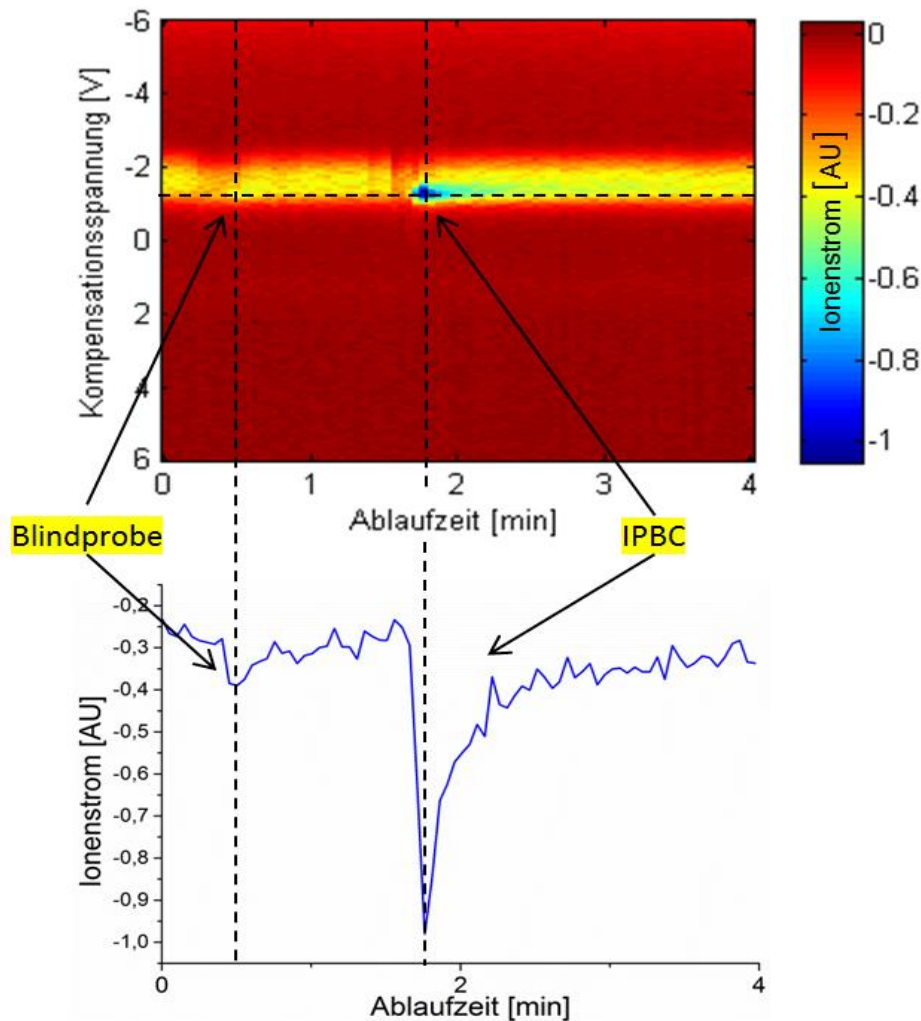


Abb. 27: Oben: Konturenplot, unten: Signalplot bei $CV = 1,2$ V einer FAIMS-Echtzeitmessung im negativen Modus bei $DF = 75\%$

Insgesamt lässt sich sagen, dass für einfache Experimente, wie der Unterscheidung von Wirkstoffen als Reinsubstanz und einer Blindprobe die Trennleistung des FAIMS bei einer ausgewählten elektrischen Feldstärke ausreichend war und diese Messung auch in Echtzeit verlief und damit von prozessanalytischen Nutzen war. Für komplexe Proben wie behandeltem Holz muss aber zumindest die elektrische Feldstärke variiert werden, wodurch die für eine umfassende und kontinuierliche Echtzeitüberwachung notwendige sehr geringe Messzeit bislang nicht erreicht werden konnte. Eine Möglichkeit, doch noch eine Echtzeitmessung durchzuführen, besteht darin, eine diskrete Einstellung (DF- und CV-Wert) zu finden, bei der ausschließlich die Holzschutzmittelwirkstoffe Signale zeigten und nicht die natürlichen Holzinhaltstoffe. Dies ist zum einen schwierig, weil die strukturelle Bandbreite dieser Verbindungen (Kapitel 2.2) enorm groß ist und es damit schwer wird, eine FAIMS-Einstellung für alle Stoffe zu finden. Zum anderen zeichnet sich ein „gutes“ Holzschutzmittel dadurch aus, dass es stark am

zu schützenden Holz haftet, d. h. fixiert ist. Das wurde vor allem dadurch umgesetzt, dass man der Holzstruktur chemisch ähnliche Wirkstoffe wählte, was eine Unterscheidung mittels Echtzeit-FAIMS-Messungen stark erschwert. Um detaillierte Informationen zum behandelten Holz zu bekommen, wie z. B. einer Aussage zum eingesetzten Wirkstoff, ist eine chromatographische Vortrennung essentiell, was in einer nicht-echtzeitfähigen Prozesskontrolle resultiert.

5.3. Nahinfrarotspektroskopie

5.3.1. Unterscheidung von WPC

Das Ziel des Versuches war es, mit Hilfe der NIR-Hyperspektralkamera WPC verschiedener Kunststofftypen zu unterscheiden. Dazu wurden die Granulate von WPC-PE, WPC-PP, WPC-PVC und WPC-PLA (Abb. 28) untersucht. Um für die vier Bestandteile jeweils ein einzelnes NIR-Spektrum aus den Hyperspektraldaten zu erhalten, mussten die Spektren gemittelt werden. Dazu wurde für jeden WPC-Typ ein lokaler Auswahlbereich (*region of interest*, ROI) gewählt und die zahlreichen darin enthaltenen NIR-Spektren räumlich gemittelt. Die Spektren sind in Abb. 29 dargestellt. Einige prägnante Wellenlängenbereiche konnten anhand dieser Spektren identifiziert werden. Von großer Bedeutung war der Peak bei 1700 nm, der sich entsprechend der Kunststofftypen in seiner Ausprägung änderte und deshalb für die Unterscheidung der WPC-Granulate wichtig war. Dieses Signal findet sich auch bei reinen, unvermischten Kunststoffen wieder^[87], da es von der C-H Streckschwingung verursacht wird. Die Anwesenheit von Wasser führte zu zwei stark ausgeprägten Peaks bei 1450 nm und 1900 nm, die bei allen WPC-Granulaten zu intensiven, aber sehr ähnlichen Signalen führten. Insgesamt ist auffällig, dass sich die Gestalt der NIR-Spektren der vier WPC-Typen kaum unterscheidet. Daher wurde die Auswertung mithilfe automatisierter mathematischer Algorithmen vorgenommen. Ein weiterer Grund für die Applikation von Chemometrie waren die immensen Datenmengen. Der Bildausschnitt in Abb. 28 wies eine reale Größe von 15 x 30 cm² auf. Darin enthalten waren 83 200 NIR-Spektren, die sich auf klassische Weise (einzeln nacheinander und „manuell“) nicht praktikabel auswerten lassen.

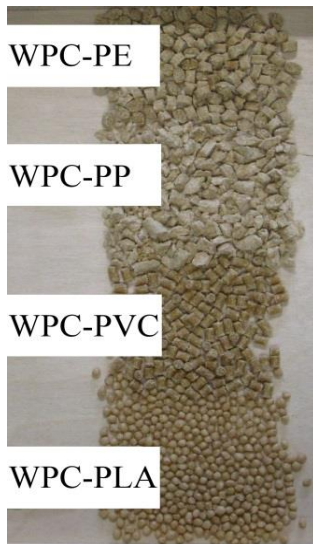


Abb. 28: Foto der WPC Granulate mit vier verschiedenen Kunststofftypen

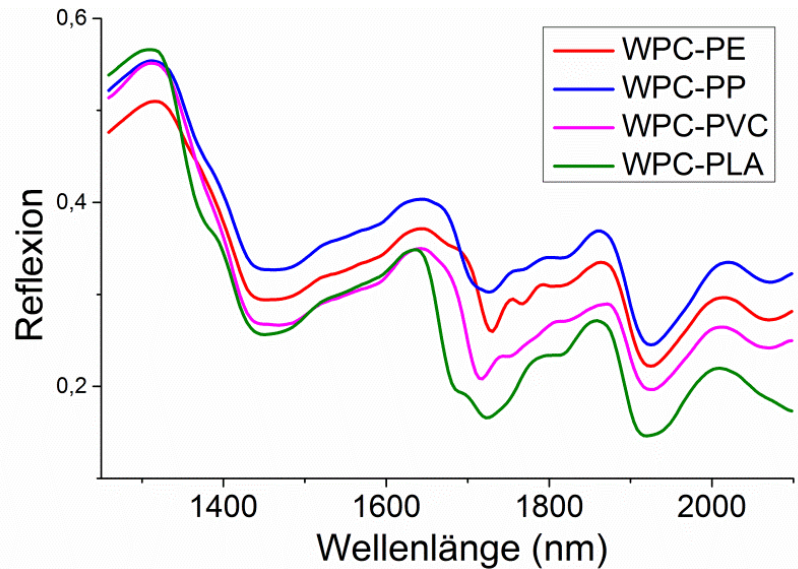


Abb. 29: NIR-Spektren der WPC Granulate mit vier verschiedenen Kunststofftypen aufgenommen mit der Hyperspektralkamera

Als multivariate Datenanalyse wurde die PCA mit 100 Hauptkomponenten appliziert. Um zu überprüfen, welche Wellenlängenbereiche den größten Einfluss auf die Varianz der Hauptkomponenten hatten und welche Hauptkomponenten überhaupt für die Unterscheidung der Kunststofftypen von Bedeutung waren, wurde ein Loadingsplot (Abb. 30) verwendet. In diesem sind die Faktorenladungen oder auch Loadings für jede einzelne Hauptkomponente (des gesamten räumlichen Messbereichs) gegen die Wellenlänge aufgetragen. So lässt sich erkennen, bei welchen Wellenlängen die jeweilige Hauptkomponente viel Varianz der „neugeordneten“ Messdaten beschreibt und damit für die Unterscheidung der Bestandteile von großer Bedeutung ist. Dies ist der Fall, wenn im Loadingsplot ein Peak auftritt. Bei den WPC-Granulaten waren folgende Wellenlängen prägnant: Bei $\lambda \approx 1700$ nm zeigte jede der vier dargestellten Hauptkomponenten ein mehr oder weniger stark ausgeprägtes Signal. Das heißt, dass damit die Wahrscheinlichkeit hoch ist, dass durch diese Hauptkomponenten auch die Varianz aufgrund der unterschiedlichen Kunststofftypen beschrieben wird und diese gewählt werden muss, um die WPC-Typen voneinander zu unterscheiden. Peaks im Loadingsplot bei ca. 1450 nm und 1900 nm sind häufig ein Indiz dafür, dass mit den Hauptkomponenten der ungleiche Wasseranteil der zu unterscheidenden Bestandteile beschrieben wird. Da das nicht das eigentliche Ziel der Versuche war, sind die „Wassersignale“ hier als eher störend einzuschätzen. Im Loadingsplot der Hauptkomponenten der WPC-Granulate waren diese Signale vergleichsweise schwach ausgebildet. Das heißt, die WPC-Granulate wurden nicht aufgrund des unterschiedlichen Wasseranteils differenziert, auch weil sie ohnehin identisch konditioniert wurden, sondern tatsächlich aufgrund der unterschiedlichen Kunststofftypen.

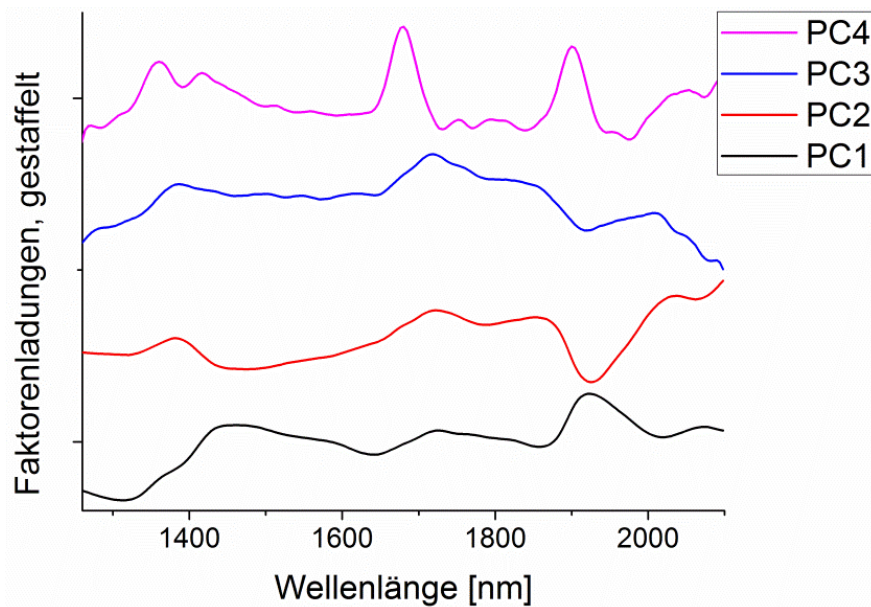


Abb. 30: Loadingsplot der ersten vier Hauptkomponenten nach PCA zur Unterscheidung zwischen vier WPC-Granulaten unterschiedlicher Kunststofftypen

Hyperspektralbilder sind eine weitere Möglichkeit die Ergebnisse der PCA anschaulich darzustellen. Diese sind vergleichbar mit einer Fotografie, mit dem Unterschied, dass für jeden (räumlichen) Bildpunkt nicht nur drei Intensitätswerte für die Farben Rot, Grün und Blau vorgegeben sind, sondern in diesem Fall 256 für die gemessenen Wellenlängen. Zu der jeweiligen einzelnen Intensität bei einer Wellenlänge gelangt man, indem man das NIR-Spektrum des räumlichen Bildpunktes über alle Wellenlängen mittelt. Dies kann man direkt mit den Messdaten tun oder besser mit den nach der maximalen Varianz „neugeordneten“ Messdaten nach der PCA, wie hier zu sehen. Im Hyperspektralbild in Abb. 31 konnten dadurch die in den NIR-Spektren enthaltenen chemischen Unterschiede zwischen den WPC-Typen sichtbar gemacht werden. So verbarg sich z. B. in der dritten Hauptkomponente (PC3) die Varianz, die aufgrund der Verschiedenheit von WPC-PVC im Vergleich zu den anderen WPC-Typen verursacht wurde. Deshalb war der Farbverlauf dieses WPC-Typs im Hyperspektralbild von PC3 deutlich anders als der der anderen WPC-Typen.

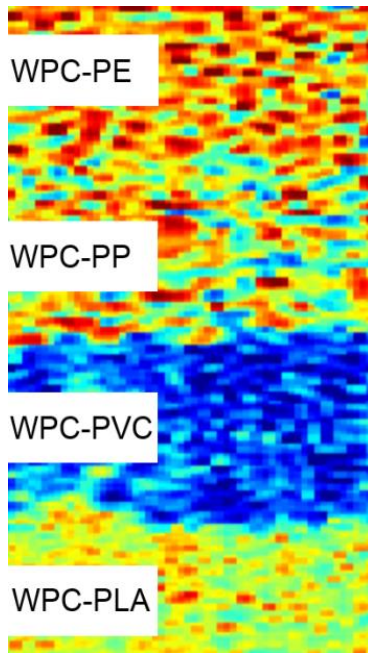


Abb. 31: Hyperspektralbild der dritten Hauptkomponenten (PC3) nach PCA der WPC Granulate mit vier verschiedenen Kunststofftypen

In Abb. 32 ist der Scoreplot der WPC-Typen nach der PCA dargestellt. Die Zahl in Klammern in der Achsenbeschriftung gibt die mit der jeweiligen Hauptkomponente erklärten Varianz der Rohdaten an. Mit Hilfe der ersten drei Hauptkomponenten ließ sich bereits 99,4% der Varianz der Rohdaten erklären und damit die WPC-Granulate unterscheiden, was in vier separaten Punktwolken im Scoreplot ersichtlich wurde. Selten liegen in dieser Darstellung die Cluster so separiert vor, dass es nicht zu einer Überlappung kommt. Es ist anzumerken, dass es sich beim dargestellten Diagramm nur um einen Ausschnitt der eigentlichen Datenmatrix handelt, die weit mehr Hauptkomponenten umfasst. Das heißt, hier werden lediglich drei der einhundert Hauptkomponenten dargestellt. In der Summe dieser neu berechneten Daten ist es also durchaus möglich, dass eine Unterscheidung der Bestandteile möglich ist, auch wenn es ein einzelner Scoreplot nicht vermuten lässt. Aus Vorversuchen war bekannt, ab wann man von ausreichenden Unterschieden in den NIR-Spektren sprechen kann, um später darauf basierend eine NIRS gestützte Sortierung zu etablieren. In diesem Fall standen die Erfolgsaussichten sehr gut.

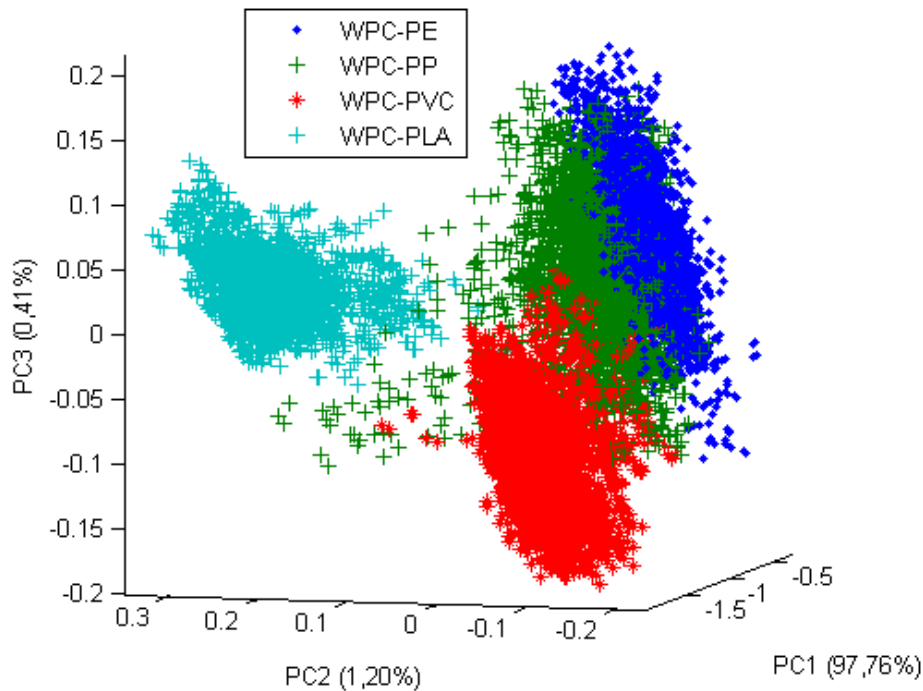


Abb. 32: Scoreplot nach PCA zur Unterscheidung zwischen vier WPC-Granulaten unterschiedlicher Kunststofftypen

Die WPC-Granulate verschiedener Kunststofftypen ließen sich sogar mit dem miniaturisierten Spektroskop unterscheiden (Abb. 33). Der Verlauf der NIR-Spektren, die mit dem miniaturisierten Spektroskop und die, die mit der Hyperspektralkamera aufgenommen wurden, war sehr ähnlich, mit der Einschränkung, dass das S/N-Verhältnis beim miniaturisierten Spektroskop schlechter war. Ursachen hierfür lagen in den Kompromissen im Hinblick auf die Leistungsfähigkeit des Spektroskops, die bei der Konstruktion, d. h. bei der Auswahl geeigneter Bauteile für das miniaturisierte Gerät einhergingen, um dieses möglichst kompakt zu halten. Ein detaillierter Vergleich der drei applizierten NIR-Spektroskope findet sich in Kapitel 5.3.3.

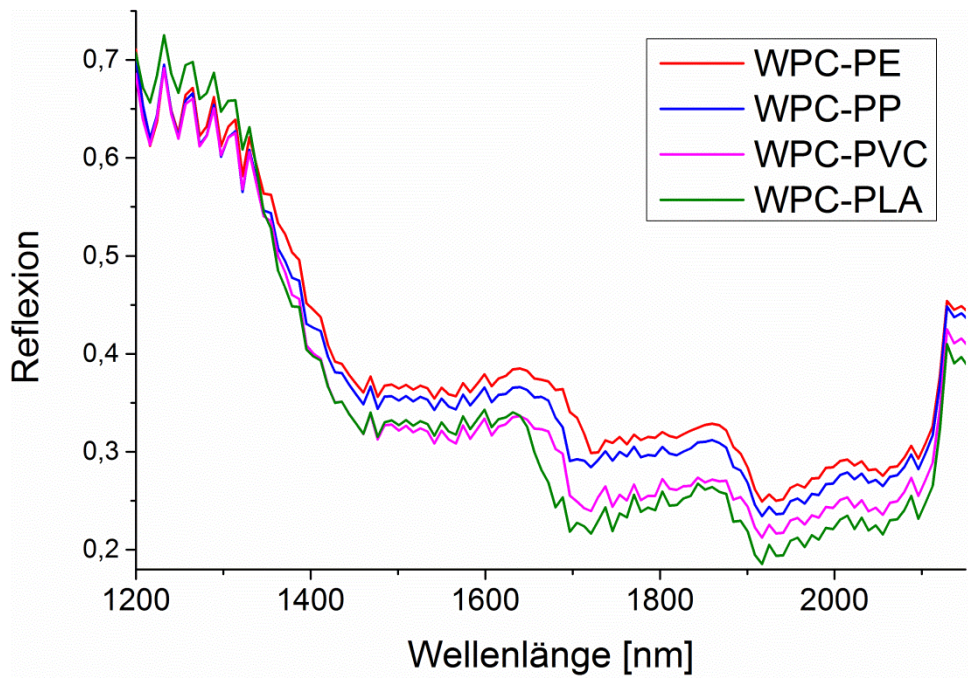


Abb. 33: NIR-Spektren der WPC Granulate mit vier verschiedenen Kunststofftypen aufgenommen mit dem miniaturisiertem Spektroskop

5.3.2. Sortierung von WPC

Die Erkenntnis aus den NIR-HSI-Versuchen, dass sich WPC unterschiedlicher Kunststofftypen differenzieren lässt, wurde verwendet, um zerkleinerte WPC-Terrassendielen in einer NIR-gestützten Sortieranlage gezielt zu separieren. Das Eingangsmaterial bestand aus 26,6% WPC-PP, 64,6% WPC-PE und 8,8% unbehandeltem Holz. Ziel war es, die WPC-PP-Teile durch Ausblasen mittels pneumatischer Düsen anzureichern. Im ersten (Sortier-)Schritt wurde eine Reinheit der Auswurffrac-tion von 75,2% WPC-PP erreicht. Die Reinheit berechnete sich über den Masseanteil des Bestandteils (hier WPC-PP), bezogen auf die Gesamtmasse aller Bestandteile der Mischung im jeweiligen Behälter (hier Auswurf). Die Ausbeute betrug 88,1%, das heißt 11,9% des WPC-PP wurde nicht ausgeblasen und somit falsch sortiert (Anhang 1). Die Ausbeute berechnete sich aus der Masse der jeweiligen Komponente (hier WPC-PP) im „richtigen“ Behälter (hier Auswurf), bezogen auf die im Eingangsmaterial enthaltene Masse dieser Komponente. Dieser Wert gibt an, wie viel von der ursprünglich aufgegebene Komponente in der dafür vorgesehenen Sortierfrac-tion vorgefunden wurde. Zu Fehlwürfen kommt es, wenn z. B. die WPC-Teile nur am Rand von der Druckluft getroffen werden oder der übertragene Impuls nicht ausreichend groß ist, um die Teile in den zweiten Behälter zu befördern. Wird zu viel Druckluft zum Ausblasen verwendet, steigt damit die Wahrscheinlichkeit, dass einzelne Teile aus der Sortiermaschine herausgeschleudert werden und

nicht in dem dafür vorgesehen Auffangbehälter fallen. Diese Formen der Fehlsortierung waren hier von untergeordneter Bedeutung, da die pneumatischen Düsen im Vorfeld an die Partikelgeometrie und -dichte angepasst wurden. Weitere mögliche Ursachen für Fehlwürfe sind, dass die Teile nicht in Einfachlage auf dem Förderband positioniert waren und deshalb nicht richtig erkannt wurden oder dass die Teile über das Förderband rollten, was zu einer fehlerhaften Synchronisation zwischen Erkennung und Auswurf führte. Aufgrund der mechanischen Belastung kam es in geringem Maße zur Abrasion. Der entstandene Feinanteil verblieb partiell in der Sortiermaschine und entfiel deshalb aus der Massebilanz. Im zweiten Schritt wurde die WPC-PP-angereicherte Fraktion ein weiteres Mal auf dieselbe Art und Weise sortiert. Eine Reinheit von 97,1% konnten erreicht werden (Anhang 1). Damit ging ein erneuter Verlust in der Ausbeute von 11,3% einher. Das Experiment wurde vollständig, d. h. mit beiden Sortierschritten dreimal durchgeführt und die Ergebnisse gemittelt (Abb. 34). Die erreichte Reinheit liegt im üblichen Bereich anderer, in der Industrie bereits umgesetzter Sortierprozesse, wie z. B. beim Kunststoffrecycling.

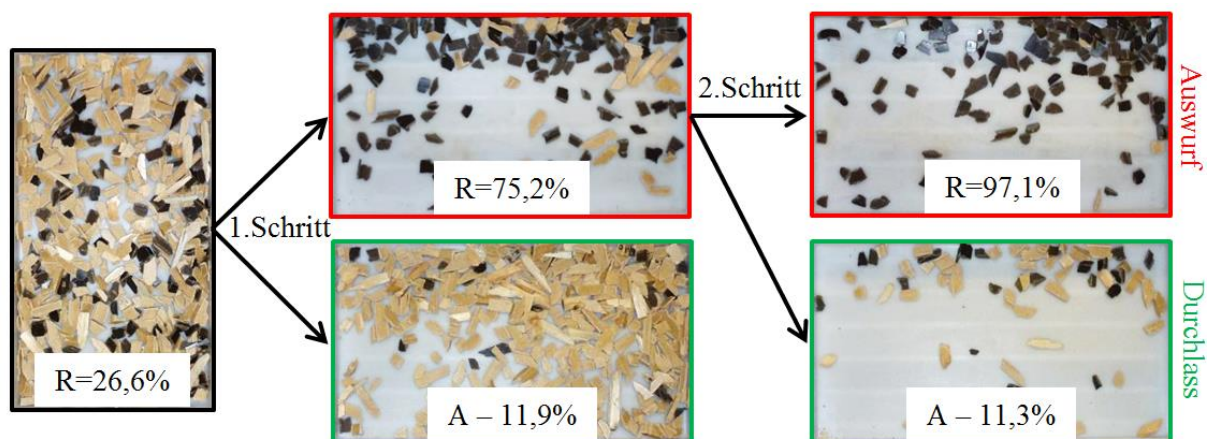


Abb. 34: Kasten links: Eingangsmaterial mit WPC-PP (dunkle Teile), WPC-PE (hellere Teile) und Holz (hellsten Teile); Kasten Mitte oben: WPC-PP-angereicherte Fraktion (1. Sortierschritt); Kasten Mitte unten: Durchlass (1. Sortierschritt); Kasten rechts oben: erneut WPC-PP-angereicherte Fraktion (2. Sortierschritt); Kasten rechts unten: Durchlass (2. Sortierschritt); R= Reinheit, A= Ausbeute

Neben der mehrmaligen Sortierung der aufbereiteten Fraktion ist die Erhöhung der Reinheit ebenfalls durch eine Reduktion der Förderbandgeschwindigkeit umsetzbar. In obigen Versuchen lief das Förderband mit der Maximalgeschwindigkeit von 1,88 m/s. Der erste Sortierschritt wurde bei 1,58 m/s und 0,93 m/s Förderbandgeschwindigkeit wiederholt. Erwartungsgemäß stieg die Reinheit der ausgeworfenen WPC-PP-Fraktion mit fallender Förderbandgeschwindigkeit (Tab. 18 und Anhang 2). Ursache dafür war möglicherweise, dass mehr Mess-

punkte in Förderrichtung auf den Partikeln lagen und damit die Detektion besser funktionierte. Außerdem rollten weniger Teile über das Förderband, wenn es langsamer lief. Die Ausbeute stieg bei der ersten Verringerung der Förderbandgeschwindigkeit leicht an, bei der zweiten fiel sie wieder. Dies ist ein Zeichen dafür, dass die Synchronisation zwischen Detektion und Separation bei diesen Geschwindigkeiten zuerst besser und dann schlechter angepasst war. Allgemein gilt, dass die Förderbandgeschwindigkeit proportional zum Massedurchsatz ist. Das heißt, je langsamer das Band läuft, desto weniger Material wird sortiert. Daher ist ein Kompromiss zwischen der gewünschten Reinheit und dem Durchsatz zu finden. Wird der Eingangsstrom des zu sortierenden Materials konstant gehalten, so steigt die Förderbandbelegung mit fallender Geschwindigkeit. Liegen die zu separierenden Teile zu nah beieinander, so kommt es vermehrt zu Problemen beim gezielten Ausblasen dieser Partikel. Dabei werden benachbarte Partikel ungewollt mit ausgeblasen.

Tab. 18: Sortiererergebnisse bei unterschiedlichen Förderbandgeschwindigkeiten bei der Anreicherung von WPC-PP mittels eines Sortierschritts

Förderbandgeschwindigkeit [m/s]	1,88	1,58	0,93
Reinheit	75,2%	86,2%	92,2%
Ausbeute	88,1%	91,3%	82,4%

Bei den Druckluftdüsen ließen sich zwei Größen einstellen. Dies war zum einen die Ausblasverzögerungszeit. Dieser Parameter berücksichtigte die Zeit, die die Teile benötigten, um den Weg zwischen Detektion und Separation zurückzulegen. Es musste sichergestellt werden, dass zum richtigen Zeitpunkt nach der Erkennung der Impuls zur pneumatischen Separation dazu führte, dass das auszublasende Teil genau im Mittelpunkt getroffen wurde, je nach Partikelform und -größe. Diese Einstellgröße ist zudem von der Förderbandgeschwindigkeit abhängig. Zum anderen konnte die Mindestausblaszeit verändert werden. Diese gibt an, wie lang die Druckluftdüsen nach Erhalt des Steuerbefehls geöffnet werden. Für schwere Teile ist ein größerer Impuls notwendig, um sie in den hinteren Behälter zu werfen. Bläst man zu lang aus, so kommt es v. a. bei hoher Förderbandbelegung vor, dass benachbarte Teile ungewollt mit ausgeblasen werden. Das heißt, es steigt zwar die Ausbeute, aber die Reinheit des Auswurfs sinkt. Dieser Effekt konnte bei den Voruntersuchungen zu obiger Sortierung beobachtet werden. Die Düsenparameter wurden vor jedem Sortierversuch an die jeweilige Konfiguration angepasst (Kapitel 4.3.3).

5.3.3. Vergleich dreier NIR-Spektroskope

Zum Vergleich der drei verwendeten NIR-Spektroskope wurde das NIR-Spektrum derselben Probe (Teil einer zerkleinerten WPC-PE-Terrassendiele) mit allen drei Geräten gemessen (Abb. 35). Das mit dem NIR-Multiplexerspektroskop der Sortiermaschine aufgenommene Spektrum wies die kleinste spektrale Bandbreite auf. Trotz der geringen Anzahl von 20 Einzelspektren, die zur dargestellten Mittelung verwendet wurden, besitzt das Spektrum ein gutes S/N-Verhältnis. Die Ursache hierfür lag in der NIR-Multiplexer-Technik. Das Spektroskop maß zwar über die gesamte Förderbandbreite, also räumlich aufgelöst, jedoch fand die eigentliche Messung auf einem eindimensionalen Detektor statt. Dies wurde durch 40 Lichtleiter ermöglicht, die quer über dem Förderband installiert waren. Durch einen sich drehenden Spiegel wurden alle 40 Kanäle nacheinander auf einen Detektor projiziert und ausgelesen. Für diesen einen Messpunkt war auf dem Detektor vergleichsweise viel Platz. Das heißt, es konnte entsprechend mehr Strahlung gesammelt werden als z. B. bei der Hyperspektralkamera, die mit einem zweidimensionalen Detektor arbeitete. Bei letzterem Gerät war die pro Bildpunkt einfallende Strahlung auf dem Detektor entsprechend geringer. Das bedeutet, dass bei der Sortieranlage das S/N-Verhältnis für ein einzelnes NIR-Spektrum besser war als das bei der Hyperspektralkamera. Mit der Hyperspektralkamera war es aber nicht nur möglich, das Licht in Wellenlängen zu zerlegen, sondern auch *real* räumlich aufgelöst zu messen. Zudem sind Auflösung und Bildrate höher. Damit ergab sich bei jeder Messung eine sehr hohe Anzahl an Einzelspektren (hier 2500), deren Mittelung zum besten S/N-Verhältnis im Vergleich der NIR-Spektren der drei Geräte führte. Ein weiterer Vorteil der Hyperspektralkamera war die größte spektrale Bandbreite. Diese war theoretisch sogar noch größer als in Abb. 35 dargestellt, jedoch mussten die Randbereiche mit $\lambda < 1250$ nm und $\lambda > 2100$ nm entfernt werden, da diese ein signifikant schlechteres S/N-Verhältnis aufwiesen. Grund dafür ist eine konstruktionsbedingte geringere Sensitivität der Bildpunkte auf dem 2D-Detektor in den Randbereichen (spektral und räumlich). Nichtsdestotrotz ist die Hyperspektralkamera als messtechnisches Optimum zu betrachten. Das miniaturisierte Spektroskop lieferte erwartungsgemäß das Spektrum mit dem schlechtesten S/N-Verhältnis. Dessen Größe und die damit einhergehenden Kompromisse bei der Auswahl geeigneter Bauteile führten zu Abstrichen in der Leistungsfähigkeit. So wurden z. B. Wolframlampen anstatt Halogenstrahler zur Beleuchtung verwendet, obwohl letztere eine bessere Emissionscharakteristik aufweisen. Der verwendete InGaAs-Detektor war ungekühlt, was zu mehr Rauschen führt und eine häufigere Nachkalibrierung erfordert. Außerdem wurde statt eines herkömmlichen Monochromators ein linear-variabler Filter (LVF) eingesetzt. Vor allem dieses Bauteil ermöglicht es, Spektroskope dieser Größe zu

konstruieren. Die erfassbare spektrale Bandbreite war bemerkenswert groß. Das in Abb. 35 dargestellte Spektrum des miniaturisierten Spektroskops ist eine Mittelung von drei Messpunkten auf unterschiedlichen Stellen der Probe zu je 32 Einzelmessungen, d. h. es wurde über insgesamt 96 Einzelspektren gemittelt.

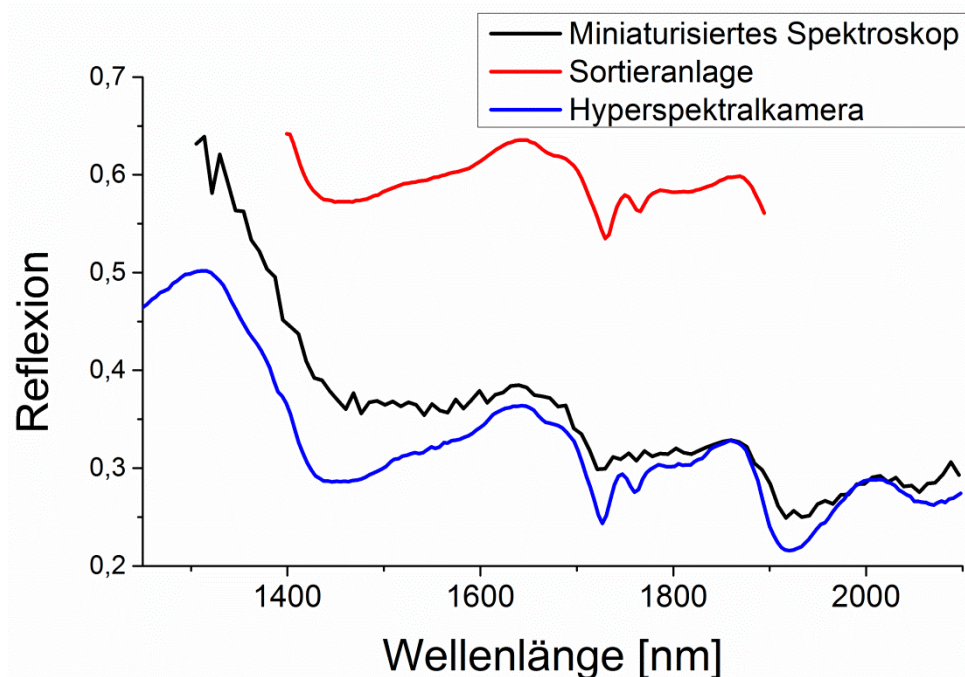


Abb. 35: NIR-Spektren von WPC-PE der drei NIR-Spektroskope

Ein Ziel dieser Arbeit ist es, mit Hilfe der NIRS eine kontinuierliche Prozessüberwachung durchzuführen. Dazu musste die Messzeit im Vergleich zu konventionellen Methoden reduziert werden. Dies gelang mit den drei NIR-Spektroskopen in unterschiedlicher Güte. Das miniaturisierte Spektroskop konnte ein einzelnes Spektrum innerhalb von 0,25 s messen. Aufgrund des relativ schlechten S/N-Verhältnisses muss aber über mindestens 32 Einzelspektren gemittelt werden, am besten von drei Messpunkten, um auch die räumliche Inhomogenität der zu messenden Oberfläche zu berücksichtigen. Das heißt, man erreicht eine Messzeit von ca. einer Minute pro Probe. Das bedeutet, der Einsatz als on-line Analysenmethode ist eher unwahrscheinlich. Nichtsdestotrotz war die Messung wesentlich schneller als mit konventionellen Labormethoden, weshalb eine mobile stichprobenartige Prozessüberwachung denkbar ist. Bei der Hyperspektralkamera konnte die gescannte Oberfläche in Echtzeit aufgenommen werden. Beim verwendeten System war die Analyse, d. h. die Verarbeitung der Messdaten im Anschluss nicht echtzeitfähig. Diese wurde extern auf einem Laptop durchgeführt und benötigte wenige Minuten. Es ist denkbar, dass man diese Schritte soweit beschleunigt, so dass der gesamte Prozess von der Erfassung der Messdaten, über deren Verarbeitung bis hin zur Aus-

gabe eines Steuerbefehls für eine Sortiereinrichtung in Echtzeit abläuft. Zum einen muss man die aufwändige PCA nicht jedes Mal komplett neu berechnen, sondern man lernt das Gerät einmal an, indem man diesem alle Bestandteile „beibringt“ und für jeden zu sortierenden Partikel einen Abgleich mit dem generierten Modell durchführt. Es ist vorteilhaft, wenn das erstellte Trainingsset dabei eine möglichst große Vielfalt und Anzahl an Proben einschließt. Zum anderen lassen sich die zur Klassifizierung einer Probe notwendigen Matrizenmultiplikationen in die Kamerahardware implementieren, um sie schneller zu berechnen. Bei der Kunststoffsortierung auf Basis der Materialerkennung mit einer NIR-Hyperspektralkamera kam die Echtzeitanalyse mit PCA bereits zum Einsatz^[87]. Die in dieser Arbeit eingesetzte NIR-Sortieranlage konnte bereits alle beschriebenen Schritte in Echtzeit durchführen, weshalb mit dem verbauten Spektroskop eine umfassende Prozessüberwachung gewährleistet war.

5.3.4. Unterscheidung der Bestandteile eines Holzfensters

Das Ziel des Versuches war es, eine reale Altholzprobe, in dem Fall ein altes Holzfenster, auf die Unterscheidbarkeit seiner Bestandteile hin zu untersuchen. Die Behandlung mit Holzschutzmitteln sieht man den Fenstern nicht direkt an. Häufig wurden diese Bauteile aber mit Pestiziden behandelt. Aus diesem Grund werden sie in der AltholzV^[8] der Altholzkategorie AIV zugeordnet und sind von der stofflichen Verwertung bislang ausgeschlossen. Die Anwendung des Holzschutzes bei Fenstern findet allerdings oberflächlich statt, d. h. die Fensterrahmen bestehen zu einem nicht unbeträchtlichen Teil aus unkontaminiertem Holz im Inneren, das stofflich nutzbar ist. Das Ziel ist es, darzulegen, inwieweit sich die einzelnen Komponenten eines Holzfensters mittels Nahinfrarotspektroskopie unterscheiden lassen. Dazu wurde ein altes Holzfenster im Labor in seine Bestandteile zerlegt und mittels Hyperspektralkamera und anschließender Hauptkomponentenanalyse (Abb. 36) untersucht. Wie man in den Hyperspektralbildern anschaulich sieht, ergaben sich deutliche Unterschiede zwischen den Bestandteilen.

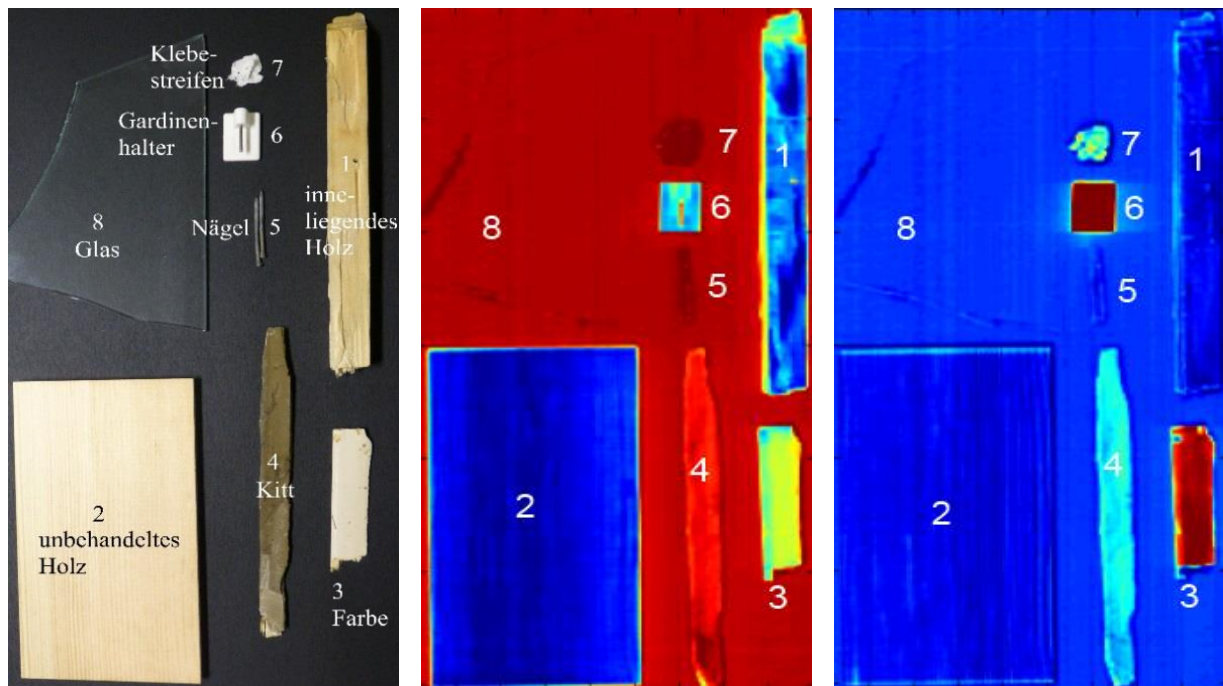


Abb. 36: Altes Holzfenster zerlegt in einzelne Bestandteile; links: Foto; mittig: Hyperspektralbild der ersten Hauptkomponente nach PCA; rechts: Hyperspektralbild der zweiten Hauptkomponente nach PCA

Demnach ist es prinzipiell möglich, das im Fenster enthaltene Holz von den anderen Bestandteilen abzutrennen. Schwierigkeiten entstanden jedoch bei der Erkennung von Glas und Nägeln. Gewöhnliches Fensterglas ist im NIR weitgehend transparent, so dass die Hyperspektralkamera das darunterliegende Förderband und nicht das Glas selbst gemessen hat. An den Bruchkanten des Glases ergaben sich nicht-transparente Bereiche, die auch mittels Nahinfrarotspektroskopie erfassbar waren, nur ist nicht immer sichergestellt, dass jedes Glasstück auch eine entsprechend ausgeprägte Bruchkante besitzt. Des Weiteren lassen sich metallische, NIR-inaktive Materialien wie Nägel oder Schrauben eigentlich nicht mit dieser Methode identifizieren. Bei dieser Messung waren die Signale, auch wenn sie schwach waren, vom Förderband als Hintergrund dennoch unterscheidbar. Eine mögliche Ursache liegt in der Oberfläche der Metalle, die meist durch eine Oxid-Hydroxidschicht (Rost) überzogen ist und somit im Nahen Infrarot einen Teil der Strahlung absorbiert. Eine zuverlässige Erkennung ist damit aber nicht gewährleistet. Um diese Einschränkungen zu umgehen, geht man bei der Sortierung so vor, dass das aufzubereitende Holz aktiv abgetrennt wird und alle Störstoffe und alle möglicherweise nicht erkannten Teile in der Durchlassfraktion gesammelt werden. Ein weiterer Ansatz ist, diese kritischen Bestandteile vorher gesondert abzutrennen, Metalle durch einen Magnetabscheider, der sowieso in Altholzaufbereitungsanlagen vorhanden ist und Glas durch mechanische Trennverfahren, die auf dem deutlichen Dichteunterschied zwischen Glas

und Holz beruhen. Im Scoreplot (Abb. 37) sieht man, dass sich die Punktwolken des im Fenster enthaltene inneren Holzes und des unbehandelten Holzes stark überlappen. Auf die Sortieraufgabe, das Abtrennen von Holz aus einer Mischung verschiedener Materialien, hat das keinen negativen Einfluss. Falls erforderlich, kann man die angereicherte Holzfraktion auf den Gehalt an Holzschutzmitteln hin untersuchen, z. B. durch einen weiteren NIR-Sortierschritt (Kapitel 5.3.7) oder FAIMS-Messungen (Kapitel 5.2.2). Einige Punkte des Bestandteils *3 Farbe* finden sich im Scoreplot im Bereich des Holzes wieder. Das liegt daran, dass die Farbe an einigen Stellen vom Holz abgeplatzt war und deshalb das darunterliegende Holz gemessen wurde. Für derlei inhomogene Oberflächen kann man so vorgehen, dass man entweder den schlimmsten Fall annimmt, d. h. sobald ein Messpunkt als Störstoff klassifiziert wird, wird das gesamte Teil abgetrennt oder dass man einen Anteil vorgibt, ab welchen es als kontaminiert gilt. So lässt sich z. B. definieren, dass ein Teil erst aussortiert wird, wenn mehr als 5% der Messpunkte als Fremdstoffe erkannt werden.

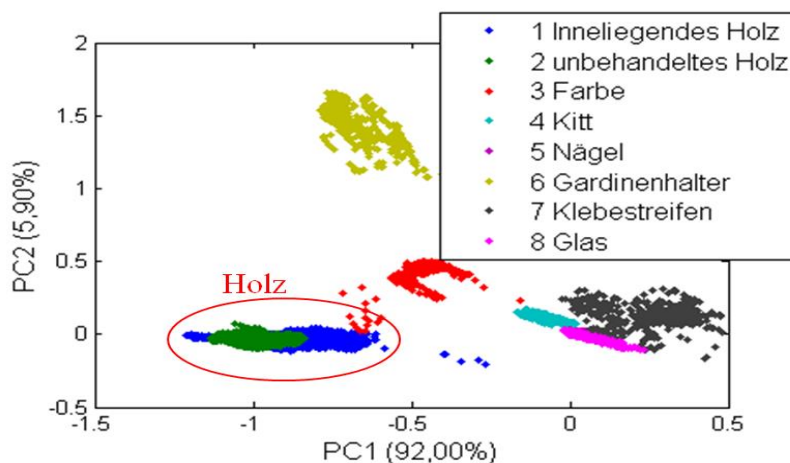


Abb. 37: Scoreplot nach PCA zur Unterscheidung der Bestandteile eines alten Holzfensters

Das im alten Fenster enthaltene Holz ließ sich somit von den anderen Bestandteilen unterscheiden. Dieses Ergebnis gilt sowohl für die Hyperspektralkamera, als auch für das miniaturisierte Spektroskop. Die Aussicht auf eine erfolgreiche Sortierung wurde daher als gut eingeschätzt. Die Versuche, ein zerkleinertes farbiges Holzfenster zu sortieren sind jedoch fehlgeschlagen. Problematisch war dabei die Inhomogenität der Oberfläche. Die Farbe war z. T. abgeplatzt und damit nicht flächig verteilt und die durch die Zerkleinerung im Hacker entstandenen Bruchkanten führten zu einer falschen Klassifizierung, da vor allem das innenliegende Holz in Richtung des Detektors zeigte. Inhomogene Oberflächen waren beim verwendeten

Gerät problematisch. In der Sortieranlage war keine Teileerkennung implementiert, was auch aufgrund der vergleichsweise geringen räumlichen Auflösung nur schwer umsetzbar ist. Mit einer hochauflösenden Hyperspektralkamera mit entsprechenden Auswerteverfahren, die die Umrisse von Teilen erkennen können, ist diese Sortieraufgabe wahrscheinlich lösbar. Ein weiteres Hindernis war, dass ausschließlich die Oberfläche gemessen wurde. Liegt ein Teil zufällig auf der „falschen“ Seite, d. h. die mit Farbe und Holzschutzmitteln beschichtete Seite liegt nicht nach oben in Richtung des Detektors, wird das Teil nicht als Fremdstoff erkannt und falsch klassifiziert. Durch mehrmalige Sortierung sinkt die Wahrscheinlichkeit, dass dieses Phänomen zu einer falschen Sortierung führt.

5.3.5. *Sortierung einer konventionellen Altholzmischfraktion*

Das Ziel des Versuches war es, dass Kunststoffe in einer realen Altholzprobe mit Hilfe der NIR-Sortieranlage automatisch abgetrennt werden, da sie bei der stofflichen Nutzung von Altholz stören. Dazu wurde eine Altholzprobe untersucht, die in Abb. 39 dargestellt ist und in dieser Form typischerweise als AII/AIII-Mischfraktion von Altholzerstaufbereitern gesammelt, vorzerkleinert und an Altholzverwerter weiter verkauft wird.

Dazu wurden im ersten Schritt die NIR-Spektren der einzelnen Bestandteile der Mischung (Abb. 38) näher untersucht, die mit dem Multiplexerspektroskop der Sortieranlage gemessen wurden. Die schwarzen Kunststoffe zeigten sehr geringe Intensitäten der diffus reflektierten Strahlung. Die Ursache dafür ist, dass sie einen Großteil der einfallenden Strahlung absorbieren. Die Intensität der Reflexion der schwarzen Kunststoffe war im Vergleich zum schwarzen Förderband jedoch geringfügig größer, weshalb vermutet wurde, dass es vielleicht doch möglich ist, diese zu erkennen. Durch ein mit diesen Spektren erstelltes Modell konnten die schwarzen Kunststoffe jedoch nicht identifiziert werden. Die Erkennung schwarzer Kunststoffe mittels NIRS wurde daher als kritisch bewertet. Das heißt, bei einer Sortierung sollte der Wertstoff Altholz, welcher ohne Probleme erkannt wird, aktiv abgetrennt, d. h. ausgeblasen werden und nicht die Kunststoffe, von denen vor allem die schwarzen teilweise oder gar nicht detektiert werden können. Eine weitere Auffälligkeit gab es beim Vergleich des Holzes mit dem gefärbten Holz. Die Spektren waren sich sehr ähnlich. Bei der genauen Begutachtung der farbigen Holzteile wurde festgestellt, dass die Farbschicht sehr dünn war. Es bestand der Verdacht, dass die NIR-Strahlung diese dünne Schicht durchdrang und das analytische Signal daher vom darunterliegenden Holz und nicht von der Farbe selbst stammte. Die Kunststoffe (PE- und PVC-Folie) zeigten ihre intensiven und charakteristischen Banden zwischen 1700 nm und 1800 nm, mit denen sie deutlich vom zu separierenden Holz/Holzwerkstoffen

unterscheidbar waren. Das PP-Klebeband zeigte nur schwach ausgeprägte Signale. Ursache dafür ist wieder die Tatsache, dass die schwarze Oberfläche einen Großteil der NIR-Strahlung absorbiert. Im Gegensatz zu den anderen schwarzen Kunststoffen, zeigte das PP-Klebeband jedoch deutlich höhere Reflexionswerte als das Förderband und konnte erfolgreich identifiziert werden.

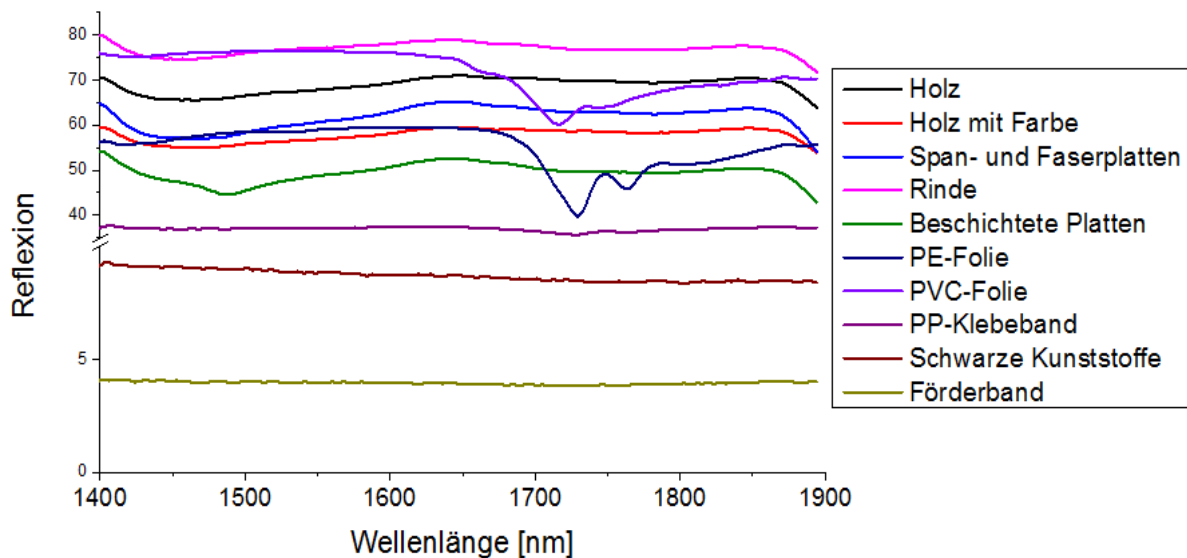


Abb. 38: Mit dem Multiplexerspektroskop der NIR-Sortieranlage gemessenen und gemittelten NIR-Spektren der Bestandteile einer realen Altholzprobe der Kategorie AII/AIII

Mit diesem Vorwissen wurde eine Sortierung des Altholzes zum Zwecke der Abtrennung der Kunststoffe durchgeführt. Auch wenn die Bestandteile 1-9 (Abb. 39) separat identifiziert und angelernt wurden, fand lediglich eine Zweiwegesortierung statt. Der Sortierbefehl zum Ausblasen wurde für die Wertstoffe *Holz*, *Holz mit Farbe*, *Span- und Faserplatten*, *Rinde* und *beschichtete Spanplatte* gegeben. Die Störstoffe *PE-Folie*, *PVC-Folie*, *PP-Klebeband* und die *schwarzen Kunststoffe* wurden im Durchlass gesammelt. So konnten die Wertstoffe mit einer Reinheit von 94,1% in der Eingangsmischung auf eine sehr hohe Reinheit von 99,8% angereichert werden (Anhang 7). Dabei ging jedoch 20,2% Wertstoff verloren. Um diesen Verlust zu reduzieren, wurde die Fraktion mit den Verunreinigungen im Durchlass erneut sortiert. Ein Schema der Sortierstrategie findet sich in Abb. 40. Auch der Auswurf im zweiten Sortierschritt wies eine hohe Reinheit von 99,3% auf. Durch Vereinigung der zwei Auswurffraktionen konnte eine Gesamtausbeute von 96,7% erreicht werden. Das heißt, die bei der stofflichen Nutzung von Altholz störenden Kunststoffe konnten durch eine Sortierung nach der Erkennung mit NIRS erfolgreich entfernt werden.



Abb. 39: Zu sortierendes Altholz (links) mit Holz (1), Holz mit Farbe (2), Span- und Faserplatten (3), Rinde (4), beschichteten Platten (5), PE-Folie (6), PVC-Folie (7), PP-Klebeband (8), schwarze Kunststoffe (9); der Durchlass (rechts oben) und der Auswurf (rechts unten) nach der ersten Sortierung

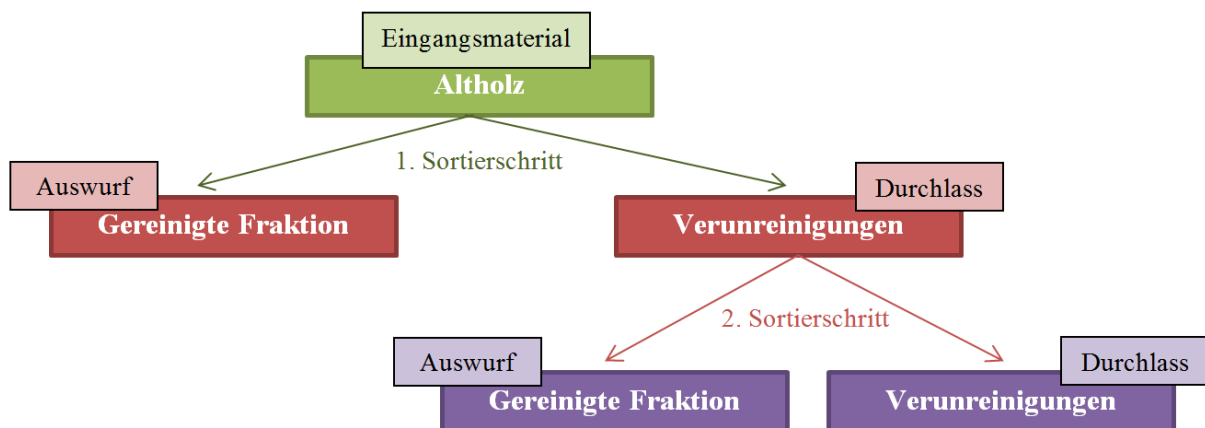


Abb. 40: Sortierstrategie bei der Abtrennung von Kunststoffen aus Altholz

5.3.6. Charakterisierung einzelner Holzschutzmittelwirkstoffe

Das Ziel war es, die Holzschutzmittelwirkstoffe anhand ihrer NIR-Spektren zu charakterisieren. Dazu wurden die NIR-Reflexionsspektren einiger ausgewählter Holzschutzmittelwirkstoffe als pulverförmige Reinsubstanz mit Hilfe der Hyperspektralkamera gemessen und räumlich gemittelt (Abb. 41). Die Wellenlängen der intensivsten Signale sind in Tab. 19 zu finden.

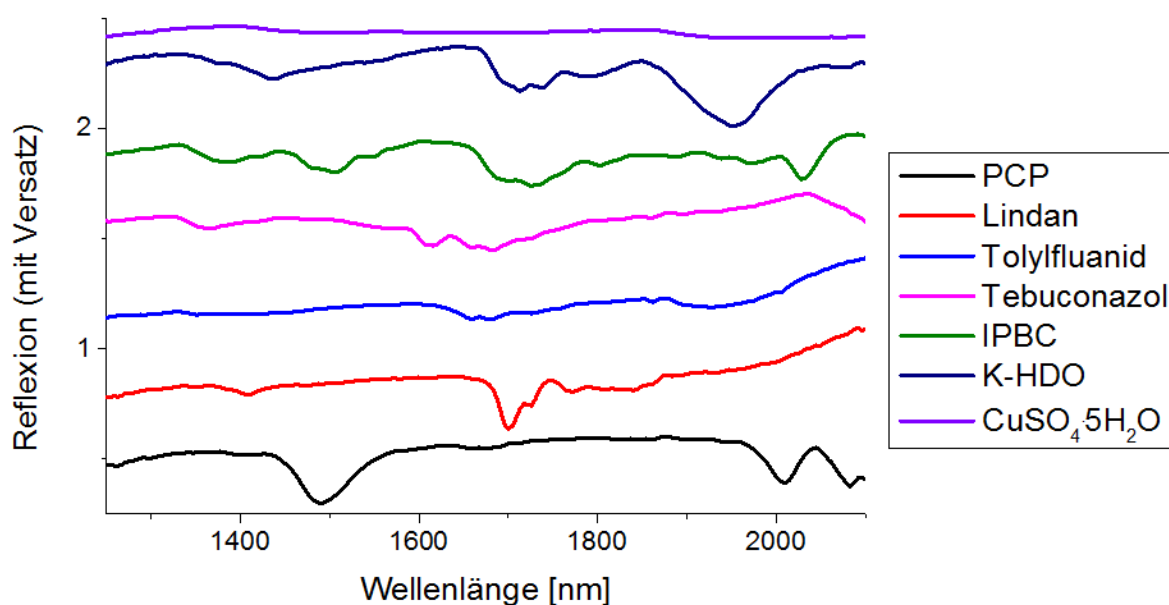


Abb. 41: NIR-Reflexionsspektren einzelner Holzschutzmittelwirkstoffe

Tab. 19: Signale einzelner Holzschutzmittelwirkstoffe im Nahen Infrarot

Verbindung	Wellenlänge [nm]
PCP	1263, 1416, 1492, 1658, 1684, 2011, 2083
Lindan	1412, 1701, 1726, 1773, 1841
Tolyfluanid	1352, 1658, 1679, 1730, 1862, 1926
Tebuconazol	1365, 1616, 1658, 1684, 1862
IPBC	1390, 1424, 1505, 1543, 1701, 1726, 1803, 1892, 1939, 2028
K-HDO	1437, 1713, 1739, 1781, 1951
CuSO ₄ ·5H ₂ O	-

Während die organischen Pestizide charakteristische Signalverläufe in ihren NIR-Spektren zeigten, konnten für die anorganischen Pestizide wie z. B. Kupfersulfat keine Peaks lokalisiert werden. Dies steht im Widerspruch zu der Veröffentlichung von Feldhoff et al.^[93], die im Transmissionsspektrum von Kupfersulfat deutliche Signale fanden. Des Weiteren konnten die von Czarnik-Matusiewicz et al.^[137] veröffentlichten Transmissionsspektren für PCP in dieser Arbeit nicht experimentell bestätigt werden (Abb. 41). Es gab zwar einige Übereinstimmungen, aber die größten und wichtigsten Signale fanden sich nicht wieder. Eine mögliche Ursache ist die unterschiedliche Probenvorbereitung. Während die Wirkstoffe in dieser Arbeit direkt gemessen wurden, musste die Substanzen für die Transmissionsmessungen in Lösung

gebracht werden. Dabei kamen zudem, je nach Wirkstoff, verschiedene Lösungsmittel zum Einsatz. Die Spektren sind also nur bedingt miteinander vergleichbar.

Die Messungen wurden mit dem miniaturisierten Spektroskop wiederholt. Dabei kam es zu einer guten Übereinstimmung zwischen den Spektren der zwei Geräte, wobei sowohl das S/N-Verhältnis des miniaturisierten Spektroskops schlechter war als auch die Messzeit länger.

5.3.7. Erkennung von holzschutzmittelbehandeltem Holz

Um später in einem Sortierprozess automatisch mit Holzschutzmitteln behandeltes Holz von unbehandeltem Holz zu trennen, ist es notwendig, dass im Voraus die Behandlung mit entsprechenden Analyseverfahren erkannt wird. Zu diesem Zweck wurde die NIRS appliziert. Dazu wurde in einem ersten Experiment der organische Wirkstoff *Tolyfluanid als Reinsubstanz*, eine mit Tolyfluanid behandelte Holztafel (*Kiefer behandelt mit Tolyfluanid in Methanol*) und eine unbehandelte Holztafel (*Kiefer unbehandelt*) mit der Hyperspektralkamera gemessen. Die gemittelten NIR-Spektren sind in Abb. 42 zu finden. Wie bereits dargestellt (Kapitel 5.3.6), besitzt das Pestizid intensive Signale im Nahen Infrarot. Das mit diesem Wirkstoff behandelte Kiefernholz zeigte diese charakteristischen Banden jedoch nicht. Diese Beobachtung gilt ebenso für die anderen in dieser Arbeit untersuchten Wirkstoffe und wurde auch durch weitere wissenschaftliche Veröffentlichungen^[94] nachgewiesen. Zum einen war es schwierig, in der Multikomponentenmischung (behandeltes Holz) Signale einzelnen Verbindungen zuzuordnen. Zum anderen waren die Konzentrationen der Wirkstoffe im mg/kg-Bereich aus analytischer Sicht relativ gering. Die Nahinfrarotspektroskopie ist nicht dafür bekannt, eine Methode der Spurenanalytik zu sein. Es ist anzunehmen, dass die Konzentrationen der organischen Holzschutzmittelwirkstoffe zu gering waren, um sie mit NIRS direkt zu analysieren.

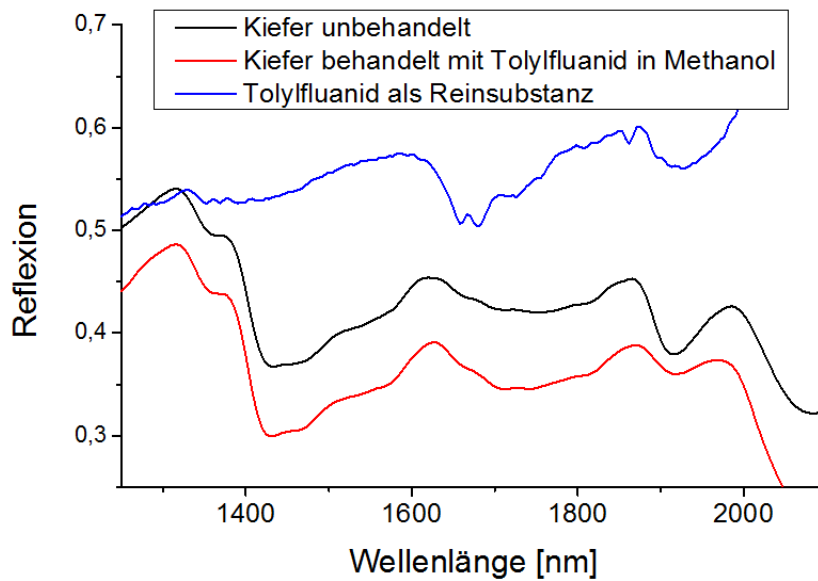


Abb. 42: NIR-Spektren von Tolyfluorid als Reinsubstanz, einem damit behandeltem Holz und unbehandeltem Holz als Hintergrund

Der Vergleich zwischen den NIR-Spektren von behandeltem und unbehandeltem Holz (Abb. 42) zeigte kaum feststellbare Unterschiede in deren Gestalt. Demungeachtet wurde eine Hauptkomponentenanalyse der Hyperspektraldaten durchgeführt. Wie in Abb. 43 und Abb. 44 zu sehen, sind die spektralen Unterschiede dennoch ausreichend, um unbehandeltes Holz von mit Holzschutzmitteln behandeltem Holz zu unterscheiden. Ein möglicher Erklärungsansatz wird in diesem Kapitel nach der Vorstellung eines weiteren Versuchs erläutert.

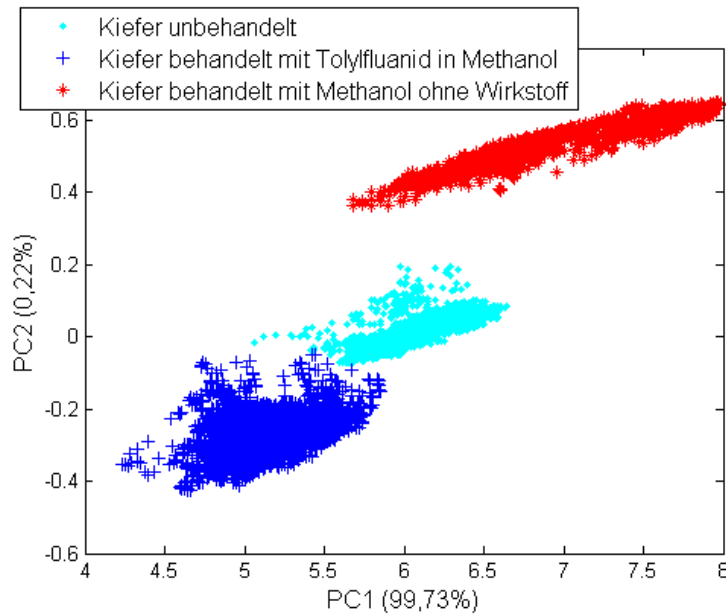


Abb. 43: Scoreplot nach PCA zur Unterscheidung von unbehandeltem, mit organischem Holzschutzmittel behandeltem und nur mit Lösungsmittel behandeltem Kiefernholz

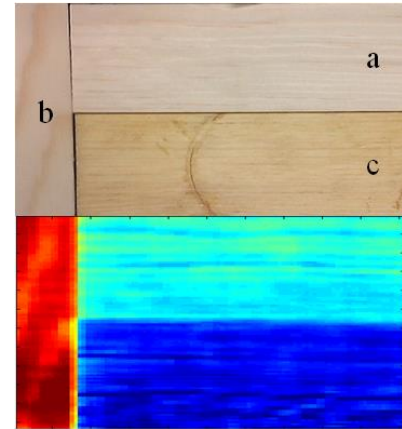


Abb. 44: Foto (oben) und Hyperpektralbild der zweiten Hauptkomponente nach PCA (unten) von Kiefer unbehandelt (a), Kiefer behandelt mit Methanol ohne Wirkstoff (b) und Kiefer behandelt mit Tolyfluorid in Methanol (c)

Zuerst musste nämlich ausgeschlossen werden, dass die Differenzierung lediglich aufgrund der Behandlung des Holzes mit Lösungsmittel verursacht wurde. In diesem Fall wurde der Wirkstoff Tolyfluorid in Methanol gelöst und Kiefernholz damit behandelt (*Kiefer behandelt mit Tolyfluorid in Methanol*). Zum Vergleich wurden weitere Kiefernholztafeln mit Methanol ohne Wirkstoff behandelt (*Kiefer behandelt mit Methanol ohne Wirkstoff*). Es ergaben sich spektrale Unterschiede im Vergleich zu gänzlich unbehandeltem Holz (*Kiefer unbehandelt*), die zu einer Differenzierung in der PCA führten (Abb. 43). Jedoch ist das mit dem Wirkstoff versetzte Holz von dem rein mit Lösungsmittel behandelten Holz deutlich unterscheidbar. Das heißt, dass Lösungsmittel hat einen Einfluss auf die NIR-Signale, aber die Unterscheidung von behandeltem und unbehandeltem Holz beruht nicht ausschließlich darauf. Die Proben wurden zuvor im Klimaraum konditioniert. Es ist also davon auszugehen, dass in dieser Zeit ein Hauptteil des leichtflüchtigen Lösungsmittels Methanol verdampft ist. Demnach ist es unwahrscheinlich, dass es bei der spektroskopischen Untersuchung direkt erkannt wurde. Es wird vermutet, dass das Lösungsmittel die Holzmatrix verändert hat, z. B. durch das selektive Auswaschen von Holzinhaltstoffen.

Auch wenn für anorganische Holzschutzmittelwirkstoffe als Reinsubstanz keine Signale im Nahen Infrarot gefunden werden konnten, wurde ein Versuch durchgeführt, ein mit solchen Mitteln behandeltes Holz (*Kiefer behandelt mit Borsalzen*) von einem unbehandelten (*Kiefer unbehandelt*) zu unterscheiden. Die Hauptkomponentenanalyse der Hyperpektraldaten konn-

te diese Unterscheidung erfolgreich belegen (Abb. 45, Abb. 46). Die Borsalze wurden hierbei in Wasser gelöst und auf das Holz aufgebracht. Dass dadurch eine unterschiedliche Holzfeuchte im Vergleich zum unbehandelten Holz vorlag, ist unwahrscheinlich, da die Proben vor der Messung gemeinsam im Klimaraum konditioniert wurden und die „Wasserbanden“ bei ca. 1450 nm und 1900 nm unauffällig waren.

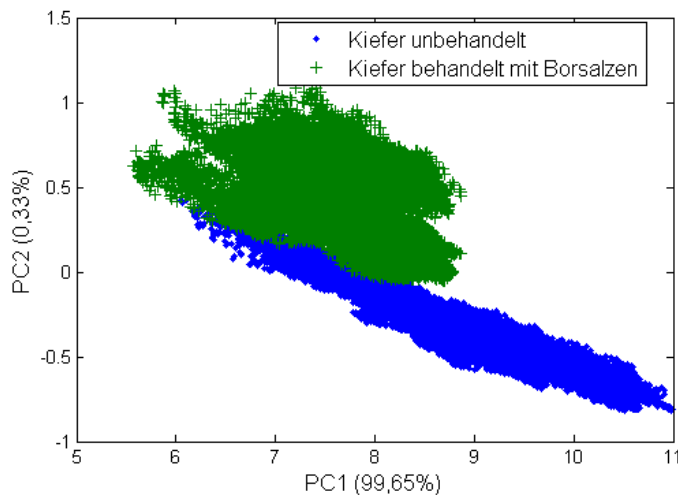


Abb. 45: Scoreplot nach PCA zur Unterscheidung von unbehandeltem Holz und mit anorganischen Holzschutzmitteln (Borsalzen) behandeltem Holz

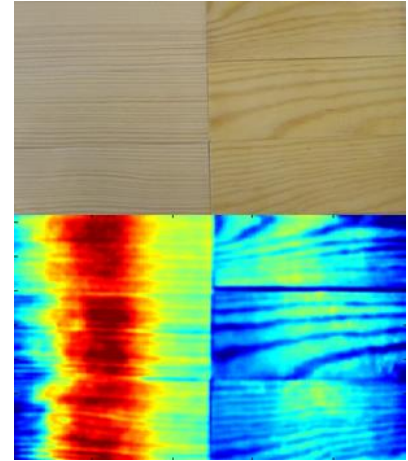


Abb. 46: Foto (oben) und Hyperpektralbild der ersten Hauptkomponenten nach PCA (unten) zur Unterscheidung von unbehandeltem Kiefernholz (links) und mit Borsalzen behandeltem Kiefernholz (rechts)

Festzustellen ist, dass die Holzschutzmittelwirkstoffe, von denen die anorganischen zudem nicht NIR-aktiv sind, zu Änderungen in den Spektren behandelter Hölzer führten. Ein Erklärungsansatz ist, dass die Pestizide nicht direkt analysiert wurden, sondern indirekt: Holz besteht vor allem aus Cellulose, Hemicellulose und Lignin. Diese natürlichen Inhaltsstoffe besitzen Hydroxylgruppen und phenolische Strukturelemente, an denen die anorganischen oder organischen Wirkstoffe binden können. Deshalb ist es naheliegend, dass die zugeführten Holzschutzmittel die molekulare Bindungsstruktur der Holzmatrix änderten und damit auch deren molekulares Schwingungsverhalten. Deshalb ergaben sich andere NIR-Signale. Ein weiterer Ansatz, die Unterschiede zwischen behandeltem und unbehandeltem Holz zu erklären ist, dass es sich möglicherweise um einen physikalischen Effekt handelt. Nach der Herstellung der Tafeln wurden sie getrocknet. Dabei sind die gelösten Wirkstoffe möglicherweise wieder an der Oberfläche kristallisiert. Diese Morphologieänderung ist prinzipiell mit NIRS nachweisbar^[66]. Gegen diese These sprechen die Ergebnisse von So et al.^[97] und Feldhoff et

al.^[93]. In beiden Arbeiten wurden gemahlene Proben untersucht, bei denen die morphologische Ungleichheit aufgrund der geringen Korngrößen vernachlässigbar war.

In einem weiteren Versuch war es das Ziel, die Art der Behandlung (mit organischem, anorganischem oder keinem Holzschutzmittel) zu unterscheiden, auch unabhängig davon, ob die Proben dieselbe Feuchtigkeit ausweisen oder nicht. Dazu wurden Holztafeln gemessen, die mit dem organischen Pestizid Tolyfluanid (*Kiefer behandelt mit Tolyfluanid trocken*), mit anorganischen Pestiziden in Form von Borsalzen (*Kiefer behandelt mit Borsalzen trocken*) oder keinem Holzschutzmittel (*Kiefer unbehandelt trocken*) behandelt wurden und je ein weiteres Exemplar der Behandlungsart, das mit Wasser befeuchtet und in der Probenbezeichnung jeweils mit dem Präfix *feucht* versehen wurde (Abb. 47). Die Hauptkomponentenanalyse der Hyperspektraldaten führte zu folgenden Ergebnissen: Die erste Hauptkomponente beschrieb offenbar die Varianz der Rohdaten, die aufgrund der unterschiedlichen Feuchtigkeit der Proben verursacht wurde (Abb. 47). Das heißt, die feuchten Proben erschienen im Hyperspektralbild in dergleichen Farbe, in der auch die drei trockenen Holztafeln erschienen. Dieses Ergebnis ist nicht überraschend. Die erste Hauptkomponente der PCA wird prinzipiell so berechnet, dass darin die größte Varianz der Rohdaten enthalten ist^[66]. Wasser absorbiert stark NIR-Strahlung. Das heißt, eine unterschiedliche Feuchtigkeit wirkt sich auch in stark unterschiedlichen NIR-Spektren aus. Nichtsdestotrotz konnte durch die PCA auch die Varianz aufgrund der verschiedenen Holzschutzmittel in den höheren Hauptkomponenten, wie der dritten und vierten (Abb. 47) beschrieben werden. Dadurch war es möglich, die Holztafeln nicht nur nach den zwei Feuchtigkeitsstufen zu differenzieren, sondern auch nach der Art der Behandlung (Abb. 48).

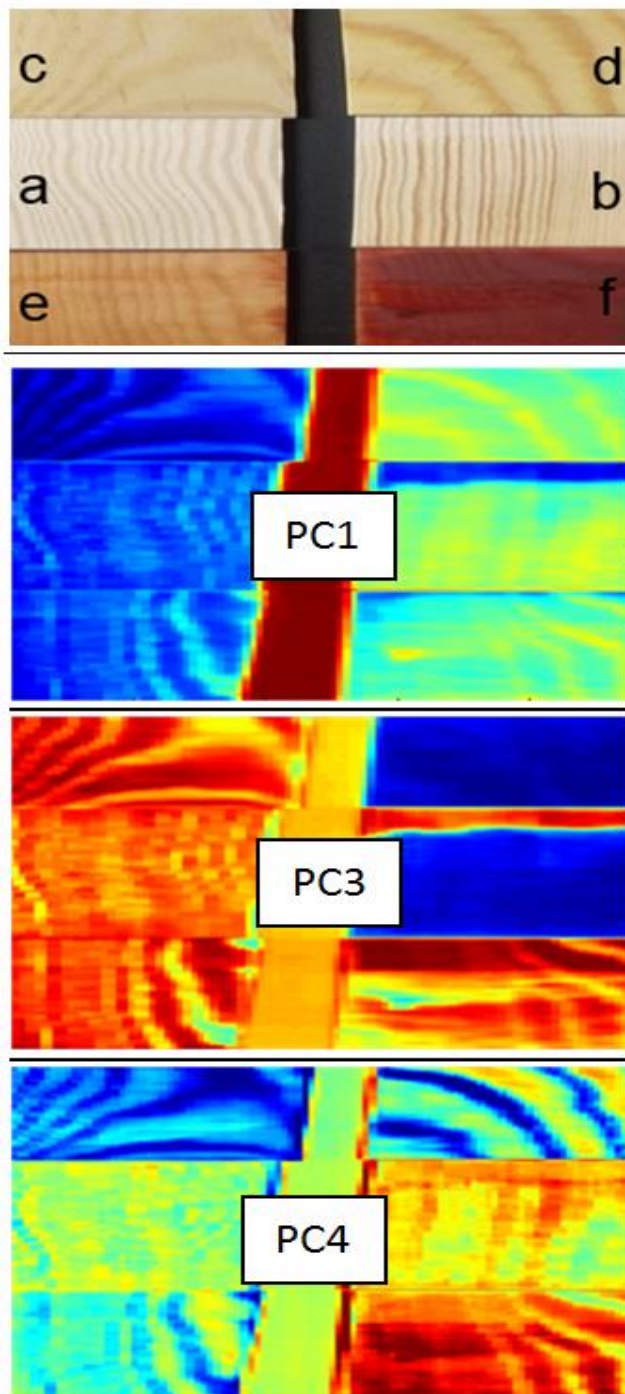


Abb. 47: Foto (oben) und Hyperspektralbilder der ersten (zweites Bild von oben), dritten (drittes Bild von oben) und vierten (viertes Bild von oben) Hauptkomponente nach PCA von Holztafeln: Kiefer unbehandelt trocken (a), Kiefer unbehandelt feucht (b), Kiefer behandelt mit Borsalzen trocken (c), Kiefer behandelt mit Borsalzen feucht (d), Kiefer behandelt mit Tolyfluanid trocken (e) und Kiefer behandelt mit Tolyfluanid feucht (f)

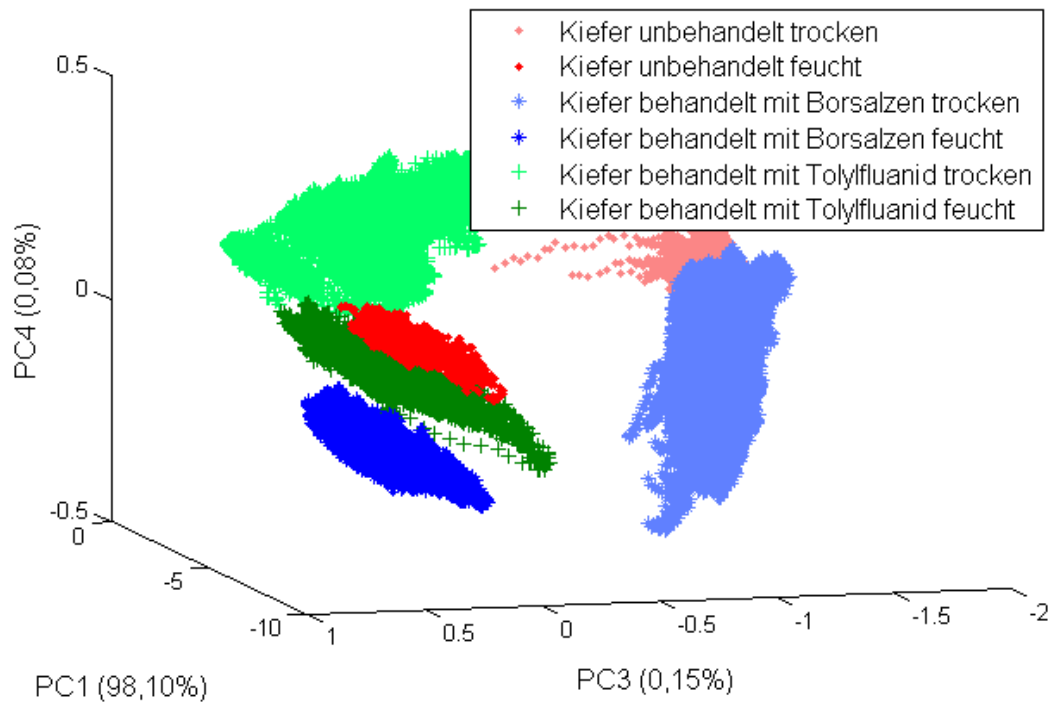


Abb. 48: Scoreplot nach PCA zur Unterscheidung von verschiedenen Arten der Holzschutzmittelbehandlung bei unterschiedlicher Materialfeuchte

Die hier gezeigte Differenzierung zwischen verschiedenen behandelten und unbehandelten Proben wurde auch mit dem miniaturisierten Spektroskop angestrebt. Dieses Ziel konnte nicht erreicht werden. Zum einen ließ es die geringe Anzahl an Einzelspektren nicht zu, robuste chemometrische Modelle zu etablieren. Zum anderen war die Qualität der Spektren, insbesondere das S/N-Verhältnis nicht ausreichend, um dieselben Ergebnisse wie mit der Hyperspektralkamera zu erzielen.

5.3.8. Sortierung von holzschutzmittelbehandeltem Holz

Der Zweck dieses Experiments war es, die Unterscheidung von mit Holzschutzmitteln behandeltem Holz und unbehandeltem Holz, die mit der Hyperspektralkamera erfolgreich gezeigt wurde (Kapitel 5.3.7), auf die NIR-Sortieranlage zu übertragen, um das Material automatisch zu separieren. Dazu wurde in einem ersten Versuch eine Ausgangsmischung aus zerkleinerten Holzteilen sortiert, die aus 85,2% unbehandeltem Holzteilen (*Kiefer unbehandelt*) und 14,8% Altholzteilen bestand, welche mit Pentachlorphenol und Kupfer kontaminiert waren (*PCP-Cu*). Das unbehandelte Holz konnte durch das Entfernen kontaminierter Teile mittels Ausblasen mit Druckluft auf eine Reinheit von 96,2% angereichert werden. Die Ausbeute betrug dabei 86,1%. Einige Teile wurden falsch sortiert. Die Druckluftdüsen wurden im Vorfeld auf diese Partikel optimiert, sodass Fehlwürfe aufgrund unpassender Separationsparameter ver-

nachlässigbar waren. Die gereinigte Fraktion wurde erneut auf gleiche Art und Weise sortiert. Die Reinheit stieg dabei auf 98,9% und die Gesamtausbeute lag bei 74,3%. Alle Versuche wurde dreimal durchgeführt und die Ergebnisse gemittelt (Abb. 49, Anhang 3). Eine Reinheit von ca. 99% ist im Vergleich zu anderen, bereits in der Industrie angewandten Sortierprozessen wie z. B. beim Recycling von Kunststoffen, als sehr hoch einzuschätzen. Jedoch muss dabei beachtet werden, dass durch den Einsatz von Altholz weiterhin die gesetzlichen Grenzwerte aus der AltholzV eingehalten werden müssen. Selbst bei einer vollautomatisierten Aufbereitung von Altholz durch vorherige Detektion der chemischen Zusammensetzung besteht das Restrisiko, nicht 100% der Verunreinigung abzutrennen. Es ist zu prüfen, inwiefern ein Restgehalt an Schadstoffen den Gesamtgehalt der beprobten Altholzcharge beeinflusst.

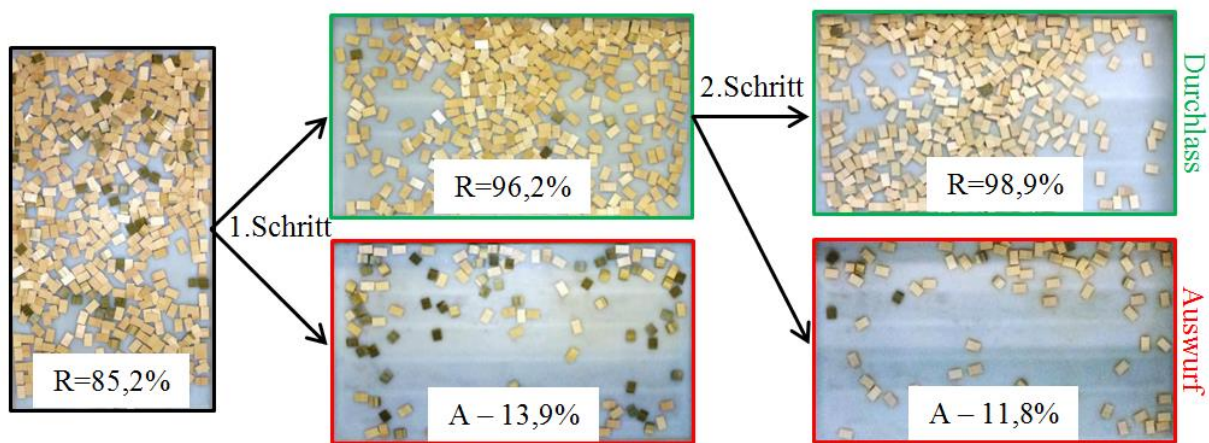


Abb. 49: Kasten links: Eingangsmaterial mit behandeltem Holz (grüne Teile mit PCP und Cu) und unbehandeltem Holz (helle Teile); Kasten Mitte oben: mit unbehandeltem Holz angereicherte Fraktion (1. Sortierschritt); Kasten Mitte unten: Auswurf als behandelt erkannter Teile (1. Sortierschritt); Kasten rechts oben: erneut mit unbehandeltem Holz angereicherte Fraktion (2. Sortierschritt); Kasten rechts unten: Auswurf als behandelt erkannter Teile (2. Sortierschritt); R= Reinheit, A= Ausbeute

Das Ziel eines weiteren Versuchs war es, zu überprüfen welche Auswirkung die Umkehrung der Sortierentscheidung hat. Das heißt, bei diesem Test wurden diesmal die unbehandelten Teile ausgeblasen. Diese Vorgehensweise führte nach dem ersten Sortierschritt sowohl zu einer höheren Reinheit (97,3%) der angereicherten Fraktion unbehandelten Holzes, als auch zu einer höheren Ausbeute (87,3%). Interessant war zudem, dass nach dem zweiten Sortierschritt dieselbe Reinheit des unbehandelten Holzes von 98,9% (Anhang 4) erreicht wurde wie im ersten Sortierversuch. Mit dem zweiten Sortierschritt ging erwartungsgemäß eine Verminderung der Ausbeute einher. Insgesamt fiel die Ausbeute der zweistufigen Sortierung mit inverser Sortierentscheidung mit 76,2% aber etwas höher aus als im ersten Sortierversuch. Das bedeutet, dass die Sortierung durch die inverse Sortierentscheidung eigentlich effektiver ver-

lief. Aus verfahrenstechnischer Sicht lässt sich diese Strategie jedoch nicht großtechnisch umsetzen, da mit einem sehr viel höheren Verbrauch an Druckluft zu rechnen ist und der Prozess dadurch unwirtschaftlich wird. Prinzipiell sollte immer diejenige Fraktion (Wertstoff oder Störstoff) aktiv abgetrennt werden, die in geringerem Anteil in der Ausgangsmischung vorhanden ist. Bei diesem Beispiel sind in der Ausgangsmischung lediglich 14,8% der Teile mit Holzschutzmitteln kontaminiert. Um den Sortierprozess ökonomisch effizient zu gestalten, müssen daher diese Teile aktiv abgetrennt werden.

Das Ziel eines dritten Sortierexperiments war es zu zeigen, dass mit Hilfe der NIR-Sortieranlage auch Material voneinander getrennt wird, dass mit dem bloßen Auge kaum unterscheidbar ist. Dies ist ein gutes Beispiel dafür, dass im Prozess der Altholzaufbereitung die organoleptische Begutachtung an ihre Grenzen stößt. Selbst durch geschultes, erfahrenes Personal werden nicht alle Schadstoffe erkannt. Die NIRS berücksichtigt nicht den sichtbaren, farbgebenden Bereich des elektromagnetischen Spektrums, sondern den Bereich des Nahen Infrarots. Dadurch ergeben sich weitere wichtige Unterscheidungsmerkmale. In diesem Fall wurden zerkleinerte Holzteile von unbehandeltem Holz (*Kiefer unbehandelt*) und nur mit PCP behandeltem Holz (*PCP*) verwendet. Ohne einen farbgebenden Wirkstoff wie Cu war es visuell nicht möglich, die behandelten Teile von unbehandelten zu unterscheiden. Zur gravimetrischen Bestimmung der Zusammensetzung der zwei Fraktionen wurde die Eigenschaft genutzt, dass die unbehandelten Teile geringfügig breiter und flacher waren (Abb. 50). Das unbehandelte Holz konnte durch Ausblasen behandelter Teile von einem Anteil von 89,3% in der Eingangsmischung auf 95,2% nach dem ersten Sortierschritt angereichert werden. Diese gereinigte Fraktion wurde erneut auf selbe Art und Weise sortiert und es ergab sich eine Reinheit von 96,2% (Anhang 5). Das heißt, es lässt sich mit der NIR-Sortieranlage auch behandeltes von unbehandeltem Holz trennen, das mit dem bloßen Auge kaum voneinander unterscheidbar ist.



Abb. 50: Das zu sortierende Material aus unbehandeltem Kiefernholz (leicht breitere und flachere Teile) und mit PCP behandeltem Kiefernholz, die organoleptisch nicht unterscheidbar sind

Der Zweck eines letzten Sortierexperiments war es, unbehandeltes Holz auch von einem mit rein *anorganischem* Holzschutzmittel behandelten Holz mit Hilfe der NIR-Sortieranlage automatisch zu separieren. Dazu wurde eine Eingangsmischung aus 95,6% unbehandelten Kiefernholzteilen (*Kiefer unbehandelt*) und 4,4% mit Borsalzen kontaminierten Holzteilen (*Kiefer behandelt mit Borsalzen*) verwendet. Durch das Ausblasen der behandelten Teile konnte die Reinheit der Durchlassfraktion auf 97,8% (bezogen auf den Anteil unbehandelten Holzes) erhöht werden, im zweiten Sortierschritt sogar auf 98,5%. Dennoch wäre es hier sinnvoll gewesen, auf die zweite Anreicherung zu verzichten, da dadurch nur wenige Prozentpunkte in der Reinheit gewonnen wurden, aber die Ausbeute von 84,0% im ersten Schritt auf 66,5% im zweiten Schritt deutlich sank (Anhang 6). Insgesamt konnte der Nachweis der automatischen Abtrennung von holzschutzmittelbehandeltem Holz von unbehandeltem Holz erbracht werden.

5.3.9. Unterscheidung von Holzarten

Bei der Unterscheidung von holzschutzmittelbehandeltem Holz und unbehandeltem Holz ist die Kenntnis der genauen Beschaffenheit des unbehandelten „Hintergrunds“ von Bedeutung. So war es das Ziel, den Einfluss der Holzart auf das NIR-Spektrum unbehandelten Holzes zu beurteilen. Dazu wurden in einem Versuch unbehandelte Holztafeln der vier Holzarten *Kiefer*, *Fichte*, *Buche* und *Esche* (Abb. 51) mit der Hyperspektralkamera untersucht. Wie in den Hy-

perspektralbildern der ersten drei Hauptkomponenten zu sehen (Abb. 51), steckt in den neuberechneten, latenten Variablen die Varianz aufgrund der unterschiedlichen Holzart.

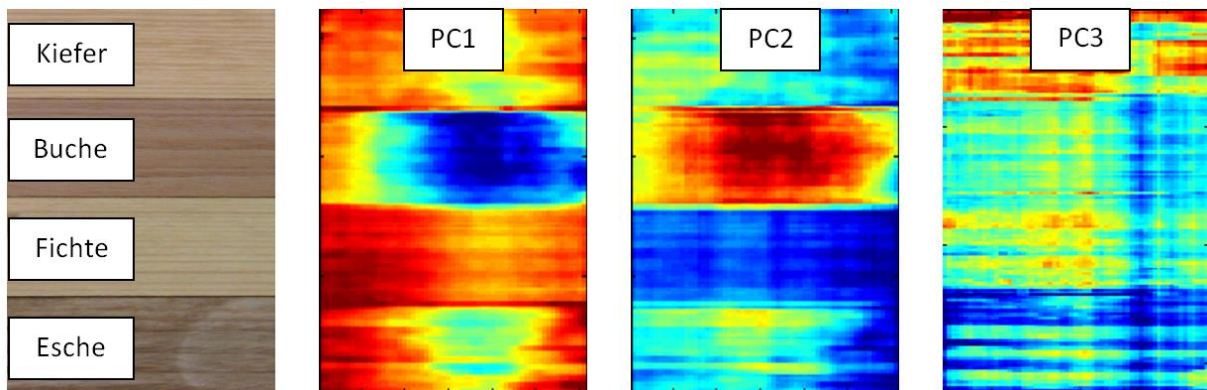


Abb. 51: Foto (links außen) und Hyperspektralbilder der ersten (zweites von links), der zweiten (drittes von links) und der dritten (rechts außen) Hauptkomponente nach PCA zur Unterscheidung von Holzarten

Im Scoreplot (Abb. 52) ist die Differenzierung der vier Holzarten aufgrund räumlich getrennter Punktwolken zu erkennen. Die Unterscheidung verschiedener Holzarten war auch mit dem miniaturisierten Spektroskop möglich, mit der Einschränkung, dass die Qualität der NIR-Spektren deutlich schlechter war als mit der Hyperspektralkamera. Bei der Herstellung einiger holzbasierter Produkte wie z. B. Papier oder Faserplatten spielt die Art des eingesetzten Holzes eine entscheidende Rolle, da dadurch maßgeblich die späteren Produkteigenschaften beeinflusst werden. Auch für diese Bereiche ist die NIR-Technik zur Identifikation der Holzart nutzbar. Da hier massive Holzproben gemessen wurden, ist der Einfluss der Morphologie zu klären. Es ist möglich, dass die Unterscheidung der Proben z. B. nur aufgrund der spezifischen Maserung zustande kam. Aus diesem Grund wurde der Versuch mit feingemahlenem Holzmehl der vier unbehandelten Holzarten wiederholt. Bei einer Partikelgröße von $< 250 \mu\text{m}$ ist von annähernd gleichen Oberflächeneigenschaften auszugehen. Dabei kam es zu denselben Ergebnissen wie bei den massiven Proben. Das heißt, die vier Holzarten müssen sich in ihrer chemischen Beschaffenheit und nicht nur in ihrer physikalischen Erscheinung unterscheiden.

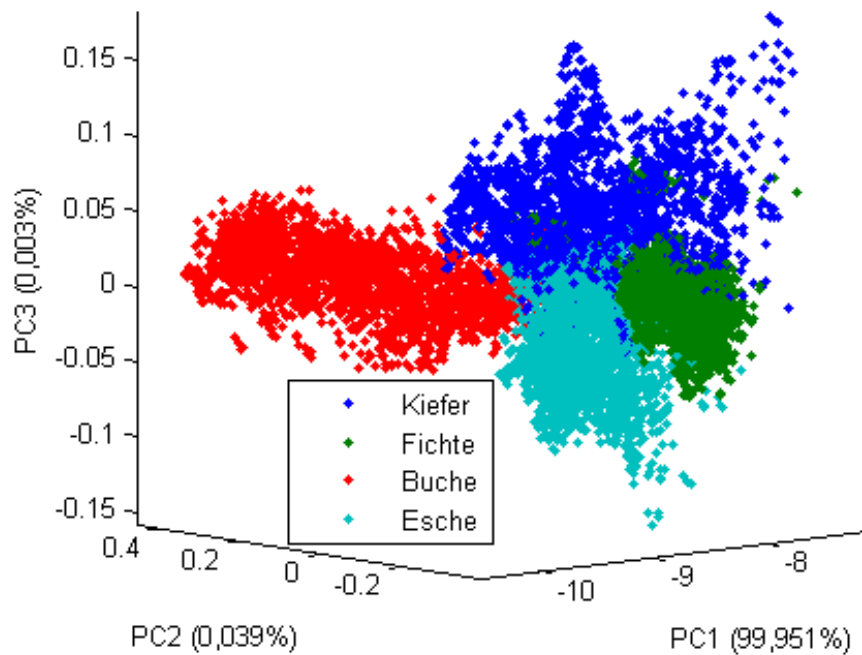


Abb. 52: Scoreplot nach PCA zur Unterscheidung von Holzarten

Das Ziel eines weiteren Versuchs war es zu testen, ob die Unterscheidung bezüglich der Holzart auch dann noch möglich ist, wenn die Proben mit Holzschutzmitteln behandelt wurden. Dazu wurden Holztafeln der vier Holzarten mit Behandlungslösungen derselben Konzentration imprägniert (*Kiefer behandelt*, *Fichte behandelt*, *Buche behandelt*, *Esche behandelt*). Dabei kam eine Kombination der drei Wirkstoffe Propiconazol, Tebuconazol und IPBC zum Einsatz. Nach der Konditionierung wurden die Holztafeln mittels NIR-Hyperspektralkamera gemessen und mit PCA ausgewertet. Im Scoreplot (Abb. 53) gruppieren sich vier Punktwolken, die sich jedoch im Vergleich zu den unbehandelten Holztafeln unterschiedlicher Holzart etwas stärker überlappen. Dennoch ist das Ergebnis ausreichend, um später auch mit Holzschutzmitteln behandeltes Holz nach der Holzart in einem Sortierprozess zu trennen. Diese Erkenntnis wurde in dieser Form in der Literatur bislang nur unzureichend beschrieben. Bei diesem Versuch ist zu beachten, dass die Tafeln der unterschiedlichen Holzarten nicht über exakt die gleichen Wirkstoffgehalte verfügten (Tab. 7). Bei der Herstellung der dotierten Holzproben wurde zwar darauf geachtet, dass die Behandlungslösungen dieselbe Zusammensetzung aufwiesen, die verschiedenen Holzarten nehmen die Wirkstoffe aber in unterschiedlicher Intensität auf. Während der IPCB-Gehalt bei den vier Holzarten relativ wenig variierte, unterschied sich die eingebrachte Menge an Propiconazol und Tebuconazol zwischen den Holzarten z. T. signifikant (Tab. 7). Das heißt, es ist nicht auszuschließen, dass die in Abb. 53 gezeigte Differenzierung z. T. auch von unterschiedlichen Wirkstoffgehalten verursacht wurde und nicht allein durch die unterschiedliche Holzart. Nichtsdestotrotz wurde

durch die erläuterten Experimente festgestellt, dass die Kenntnis der Holzart bei der Definition des unbehandelten Holzes eine wichtige Rolle spielt.

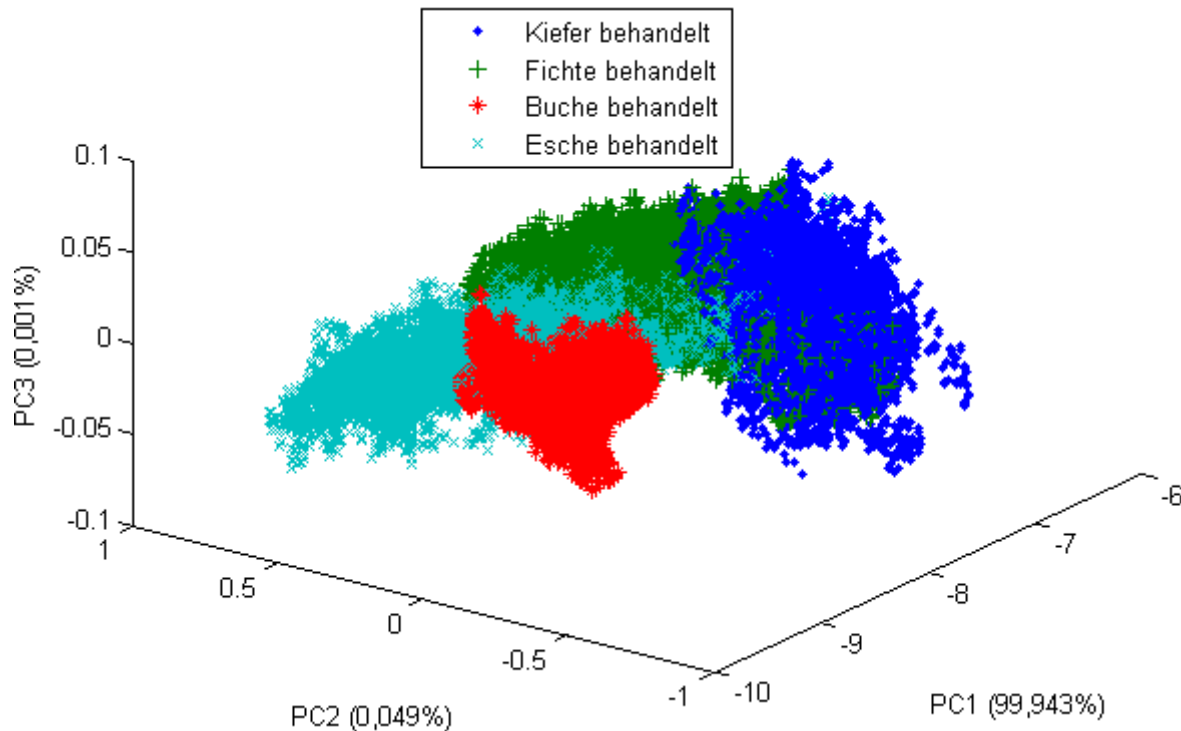


Abb. 53: Scoreplot nach PCA zur Unterscheidung von Holzarten gleichartig mit Holzschutzmitteln behandelter Hölzer

5.3.10. Quantifizierung von Holzschutzmittelwirkstoffen

Die Intention des Experiments war es, eine Quantifizierung der eingebrachten Wirkstoffmenge des Holzschutzmittels mit NIRS zu realisierbar. Dazu wurden fünf unterschiedlich stark mit $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dotierte Holzproben (*Cu1*, *Cu2*, *Cu3*, *Cu4*, *Cu5*) und eine unbehandelte Probe (*Cu0*) untersucht. Die Kupferkonzentrationen wurden mit ICP-MS als Referenzmethode bestimmt und sind in Abb. 54 und Tab. 7 dargestellt.

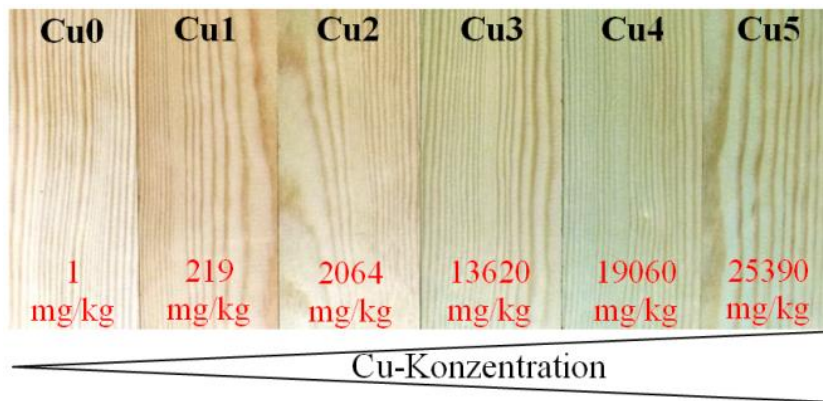


Abb. 54: Dotierte Holztafeln unterschiedlicher Konzentration des Holzschutzmittelwirkstoffs Kupfer

Die NIR-Spektren der sechs Proben wurden mit Hilfe der Hyperspektralkamera gemessen und jeweils räumlich gemittelt (Abb. 55). Bei vielen Wellenlängen wird der erhoffte Zusammenhang zwischen dem Cu-Gehalt und der resultierenden NIR-Signalstärke deutlich, wobei die zwei am intensivsten mit Kupfer behandelten Proben (*Cu4*, *Cu5*) in umgekehrter Reihenfolge vorliegen. Außerdem ist auffällig, dass die Spektren der Cu-Proben mit den drei niedrigsten Konzentrationen (*Cu0*, *Cu1*, *Cu2*) nah beieinander liegen, was auf die relativ ähnlichen Wirkstoffkonzentrationen im Vergleich zu den stark dotierten Tafeln zurückzuführen ist.

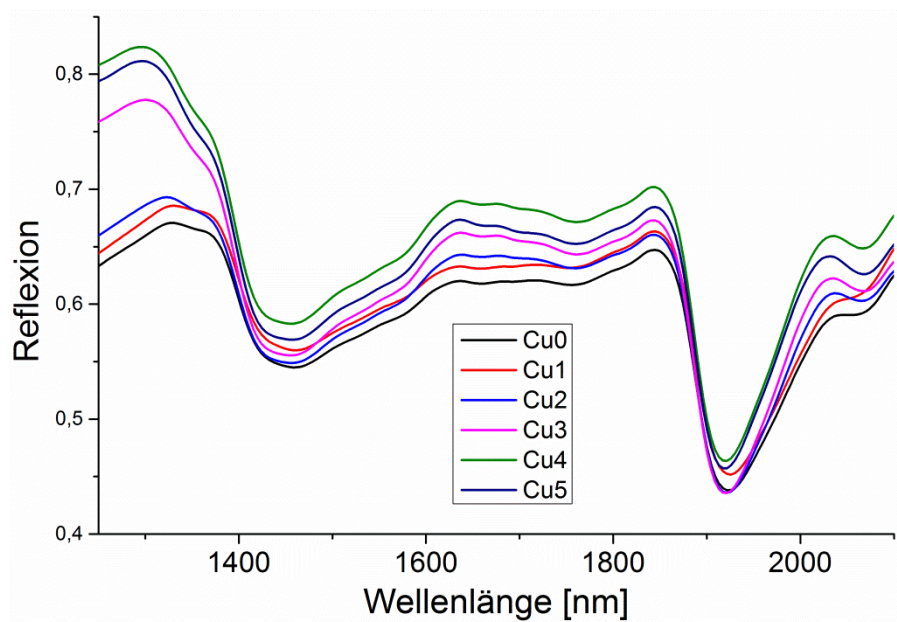


Abb. 55: Räumlich gemittelte NIR-Spektren der sechs Holzproben unterschiedlichen Kupfergehalts

Zur Erstellung eines Kalibriermodells wurde die Hauptkomponentenregression (PCR – *principal component regression*) angewandt, deren allgemeine Berechnung in Kapitel 2.5.2.2 erklärt wurde. Bei diesem Anwendungsbeispiel wurden die Spektren der sechs Hölzer mittenzentriert und zu einer einzelnen Datenmatrix zusammengefügt. Diese wurde mittels Hauptkomponentenanalyse mit einer Anzahl von vier Hauptkomponenten in eine Scorematrix S und eine Faktorenmatrix L zerlegt. Die Konzentrationsangaben der Referenzanalysen waren in der Zielmatrix Y enthalten. Mit Hilfe dieser Matrix und der Matrix $X_{\text{unbekannt}}$, in der die spektralen Daten der unbekannten Proben enthalten waren, wurde eine Matrix Y_{Fit} berechnet, die die durch die PCR ermittelten Konzentrationen enthielt. In Abb. 56 werden diese mit den real gemessenen verglichen. Abgesehen von der Probe Cu5 mit der intensivsten Cu-Behandlung sind sich die real gemessenen und die mit PCR berechneten Cu-Konzentrationen relativ ähnlich, d. h. die Hauptkomponentenregression ist geeignet, die Kupferbestimmung in diesem Beispiel adäquat zu beschreiben.

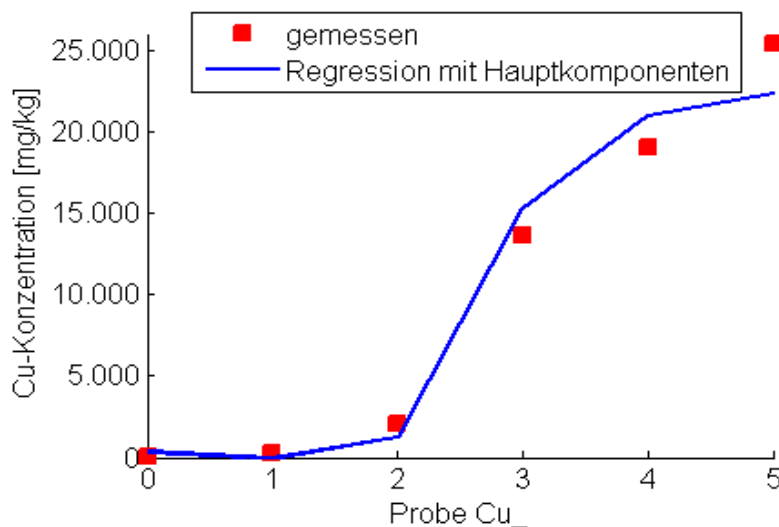


Abb. 56: Vergleich der mit Referenzanalytik gemessenen Kupferkonzentrationen und der mittels PCR berechneten

Somit können auch die Kupferkonzentrationen neuer unbekannter Proben bestimmt werden. Indem das PCR-Modell auf die ursprünglichen Ortskoordinaten der Datenmatrix X angewandt wurde, konnte z. B. das in Abb. 57 dargestellte Hyperspektralbild erstellt werden. Darin wird die räumliche Verteilung der Kupferkonzentration auch innerhalb der Holztafeln durch die Farbgebung wiedergegeben. Diese anschauliche Darstellungsweise findet man in der Literatur unter dem Begriff der chemischen Bildgebung (*chemical imaging*), die hier sogar quantitative Aussagen zuließ. Es ist anzumerken, dass das erstellte Modell auf Konzentrationswerten aus

Referenzverfahren basierte, die für die gesamte, homogenisierte Probe gemessen wurden. Aus diesem Grund wurden die NIR-Spektren auch vorher räumlich gemittelt. Die orts aufgelöste Darstellung beruhte weiterhin auf diesen Stützstellen limitierter Anzahl. Dadurch sind die orts aufgelösten Konzentrationen in Abb. 57 als „Näherung“ und nicht als reale Messwerte anzusehen. Die drei Holztafeln, die am wenigsten Kupfer enthielten (Cu0, Cu1, Cu2) erscheinen in nahezu derselben Farbe. Dies wurde durch die sehr viel höheren Wirkstoffkonzentrationen der intensiver dotierten Hölzer und der damit verbundenen großen Spannbreite der Cu-Konzentration verursacht. Skaliert man nur den Teilbereich zwischen 1 und 2064 mg/kg farblich, sieht man auch die Unterschiede zwischen den gering dotierten Tafeln deutlich. Des Weiteren war auffällig, dass man durch die Abbildung der Kupferkonzentration die Holzmaserung erkannte. Dieses Phänomen wurde wahrscheinlich dadurch verursacht, dass der Wirkstoff in einige Bereiche besser eindrang und/oder fixiert wurde als in andere. Es ist bekannt, dass die Struktur des Holzes einen Einfluss auf die Menge des eingebrachten Holzschutzes hat. Das heißt, das Holz nimmt die Holzschutzmittel nicht räumlich homogen auf, sondern es gibt Bereiche entsprechend der Holzstruktur, in denen das Pestizid in höherer oder niedriger Intensität aufgenommen wird. Der anschauliche Nachweis konnte mittels NIR-HSI hier erbracht werden. Insgesamt lässt sich also mit NIR-HSI der Holzschutzmittelwirkstoff verlässlich und orts aufgelöst quantifizieren.

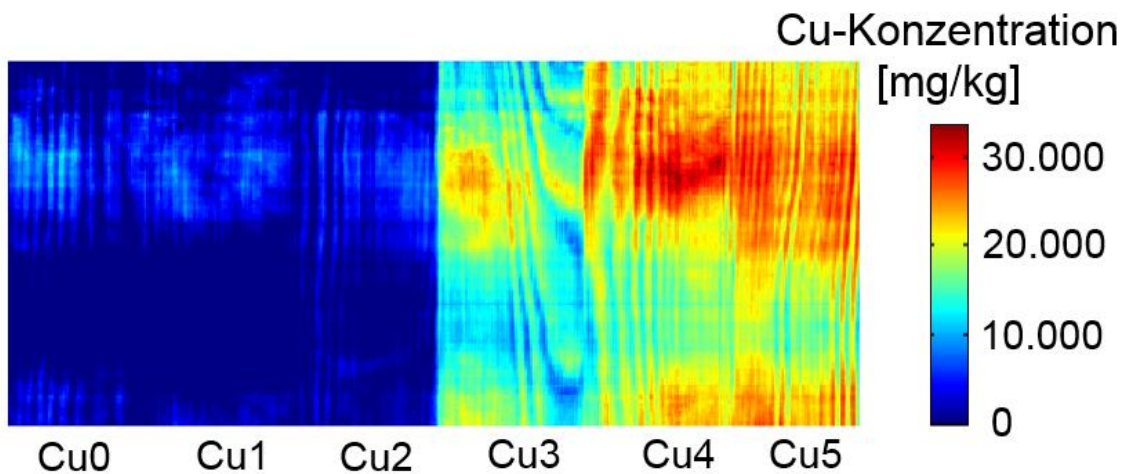


Abb. 57: Hyperspektralbild Cu-dotierter Holzproben verschiedener Konzentration zur Bestimmung der Holzschutzmittelwirkstoffmenge mittels quantitativer chemischer Bildgebung

6. Zusammenfassung

Aufgrund der steigenden Nachfrage nach Holz und begrenzter natürlicher Vorkommen, ist es erforderlich die stoffliche Nutzung des Sekundärrohstoffes Altholz im Sinne der Kaskadennutzung auszubauen. Dazu müssen Schadstoffe frühzeitig erkannt und abgetrennt werden. Zur Detektion von Kontaminationen wurden zwei Schnellerkennungsmethoden der instrumentellen chemischen Analytik untersucht. Dabei handelt es sich zum einen um die Ionenmobilitätsspektrometrie im „asymmetrischen Hochfeld“ (FAIMS) und zum anderen um die Nahinfrarotspektroskopie (NIRS).

Die Kombination aus Thermodesorption, Festphasenmikroextraktion (SPME) und Gaschromatographie (GC) für die FAIMS-Messungen wurde in dieser Arbeit erstmals beschrieben, insbesondere im Hinblick auf den Nachweis der ausgewählten Holzschutzmittelwirkstoffe. In Voruntersuchungen wurde gezeigt, dass sich die Pestizide unter moderaten und damit prozesstauglichen Bedingungen in die Gasphase überführen lassen. So war es anschließend möglich, im Gegensatz zu den „klassischen“ Referenzmethoden, in kurzer Zeit (< 15 min) und mit wenig Aufwand einzelne Pestizide in einer komplexen Holzmatrix zu identifizieren. Ein weiteres wichtiges Ergebnis ist die Unterscheidung von unbehandeltem und mit Holzschutzmitteln behandeltem Holz. Diese grundlegende Differenzierung ist die essentielle Voraussetzung für eine Klassifizierung von Material im Prozess der Altholzaufbereitung und muss, wie hier geschehen, in sehr kurzer Zeit erfolgen. Des Weiteren wurde dargelegt, dass die im Altholz enthaltenen Wirkstoffe im Bereich der üblichen Anwendungskonzentrationen mit FAIMS quantifizierbar sind. Damit ist die Methode prinzipiell geeignet, gesetzliche Grenzwerte erstmals in einem Zeitrahmen zu kontrollieren, der eine umfassende und kontinuierliche Materialkontrolle zulässt, anstelle von stichprobenartigen Analysen wie bislang. Das Ziel der zusätzlichen Messzeitverkürzung konnte zum einen durch den Verzicht auf die chromatographische Vortrennung erreicht werden. Trotz verminderter analytischer Separationsleistung, war es weiterhin möglich, unbehandeltes von behandeltem Holz zu unterscheiden. Zum anderen konnten durch die Auswahl diskreter Versuchsparameter erste Echtzeitmessungen durchgeführt werden, was in dieser Form bislang in keiner anderen wissenschaftlichen Arbeit gezeigt werden konnte.

Bei den NIRS-Messungen kamen drei verschiedene Geräte zum Einsatz. Anhand vergleichender Versuche wurde deren Eignung für die Erkennung von Kontaminationen im Altholz während des Recyclingprozesses beurteilt. Demnach ließ sich ein getestetes miniaturisiertes Spektroskop zwar nicht im eigentlichen Sinne passend nutzen, aber die Applikation in der stichprobenartigen Qualitätskontrolle in Form eines mobilen Schnellanalysators ist möglich.

Neben der geringeren Qualität der Spektren im Vergleich zu den anderen Geräten, sorgte vor allem die längere Messzeit dafür, dass keine kontinuierliche und umfassende Prozessanalyse mit diesem Analysator durchführbar war. Dahingehend lieferte die Hyperspektralkamera bessere Ergebnisse. Sie ist derzeit als messtechnisches Optimum anzusehen. Jedoch wurde auch hiermit der letzte Schritt, die Auswertung der Messdaten, nicht in Echtzeit durchgeführt, weshalb die Analyse als Ganzes bislang nicht prozessfähig ist. Andere Anwendungsbeispiele zeigten jedoch, dass auch dieser Schritt on-line durchführbar ist, wie z. B. mit dem NIR-Spektroskop der Sortieranlage. Folgende entscheidende Fortschritte konnten mit der NIRS erreicht werden: Es wurde gezeigt, dass mit Hilfe der Hyperspektralkamera unbehandeltes von behandeltem Holz unterscheidbar ist, mit der Neuerung, dass diese Differenzierung auch bei unterschiedlicher Holzart oder Holzfeuchte weiterhin realisierbar ist. Erste quantitative Messungen haben belegt, dass auch mit NIRS der Gehalt an Holzschutzmitteln bestimmbar ist. Die Erkenntnisse wurden verwendet, um unbehandelte Holzhackschnitzel von solchen automatisch zu separieren, die mit Holzschutzmitteln kontaminiert waren. Auch zur Materialunterscheidung wurde die NIR-Technik erfolgreich eingesetzt. So gelang es, das im Inneren eines alten Fensters enthaltene Holz von Fremdstoffen wie Glas, Metall und Kunststoff zu differenzieren. Dadurch lassen sich auch diese als hochbelastet geltenden Fraktionen verwerten. Damit wurde ein neues Verfahren beschrieben, mit dem es möglich ist, dieses Material stofflich zu nutzen und nicht wie bisher zu verbrennen. Auch die in einer realen Altholzprobe befindlichen Kunststoffpartikel konnten automatisch erkannt und entfernt werden. Mit der klassischen, auf mechanischen Prinzipien beruhenden Altholzaufbereitung war es nicht möglich diese Fremdstoffklasse abzutrennen, was eine Verbesserung des Aufbereitungsprozesses darstellt und zur erhöhten Produktqualität altholzbasierter Werkstoffe beiträgt. Selbst für Holz-Kunststoff-Verbundwerkstoffe (WPC) wurde eine Differenzierung und Sortierung, entsprechend des enthaltenen Kunststofftyps, demonstriert. Dies ist Voraussetzung für ein hochwertiges Recycling des Kompositwerkstoffs und wurde hier erstmals technisch umgesetzt.

7. Ausblick

In dieser Arbeit wurde die Eignung zweier Schnellerkennungsmethoden der chemischen Analytik im Hinblick auf die Altholzaufbereitung untersucht. Betrachtet man diesen Prozess ganzheitlich, so ist festzustellen, dass nicht das vollständige Spektrum möglicher Verunreinigungen abgedeckt wird. Während der Versuche hat sich herausgestellt, dass die Nahinfrarotspektroskopie (NIRS) zwar sowohl die durch organische als auch anorganische Pestizide verursachte Modifikation der Holzmatrix erkennt, dies aber nicht mit den notwendigen Nachweisgrenzen der Referenzverfahren im Spurenbereich ($< 10 \text{ mg/kg}$). Die Ionenmobilitätsspektrometrie im „asymmetrischen Hochfeld“ (FAIMS) ist geeignet, organische Holzschutzmittel in derart niedrigen Konzentrationen zuverlässig zu messen. Das gilt aber ausschließlich für verdampfbare Substanzen, also meist nicht für anorganische Wirkstoffe. Um auch geringste Kontaminationen mit diesen Substanzen zu detektieren, empfiehlt es sich, eine weitere Methode wie die Laser-induzierten Plasmaspektroskopie oder die Röntgenfluoreszenzanalyse hinzuzufügen. Selbst mit dieser erweiterten Altholzaufbereitung wird es vermutlich nicht möglich sein, gänzlich alle Verunreinigungen abzutrennen. Es muss daher geklärt werden, welcher Anteil verbleibender Störstoffe produktionstechnisch tolerierbar ist und ob diese Verfahrensweise im Rahmen jeweils geltender Gesetze gestaltet werden kann. Ein weiteres wichtiges Ziel zukünftiger Untersuchungen ist die Umsetzung der Ergebnisse dieser Arbeit vom Labor- bzw. kleinindustriellen Maßstab in die industrielle Praxis. Es müssen Kennwerte wie Durchsatz, Kosten, Ausbeute, Reinheit und Zuverlässigkeit des neuen Aufbereitungsschritts bewertet werden. Im Zuge dessen sollte in der Sortieranlage als NIR-Spektroskop eine moderne Hyperspektralkamera installiert werden, weil sich bei den Versuchen herausgestellt hat, dass sie aktuell die messtechnisch optimale Lösung darstellt. Zudem liegt weiteres Optimierungspotential in den mathematischen Auswerteverfahren. So ist es vorstellbar, dass auch die spektralen Randbereiche, die bislang wegen minderer Qualität entfernt wurden, durch entsprechende Vorverarbeitungsschritte, wie z. B. der multiplikativen Streukorrektur (MSC), verwendet werden können. Die Nutzung alternativer chemometrischer Algorithmen, zum Beispiel aus der Gruppe der Neuronalen Netze (NN), kann den Informationsgehalt der NIR-Messung gegebenenfalls weiter erhöhen. Mit den in dieser Arbeit beschriebenen chemometrischen Methoden wurden bereits erfolgreich Sortieraufgaben gelöst. Nichtsdestotrotz würden zusätzlich gewonnene spektroskopische Daten die Eignung der Nahinfrarotspektroskopie unterstreichen und rüsten sie hinsichtlich steigender Anforderungen beim zukünftigen industriellen Einsatz. Bei den FAIMS-Messungen kam ein radioaktiver Strahler zum Einsatz. Auch wenn dieser im fachgerechten Umgang unproblematisch ist und

mit ihm sehr gute Ergebnisse erzielt wurden, ist die Substitution durch nicht-radioaktive Ionisationsquellen überlegenswert. Mit einer direkten Photoionisation bieten sich z. B. zusätzliche Möglichkeiten bezüglich der Selektivität der IMS-Analyse. Es muss jedoch geprüft werden, ob weiterhin die formulierten Ziele erreicht werden. Außerdem hat sich herausgestellt, dass es leicht zu einer Überladung des FAIMS⁺ bei sehr hohen Konzentrationen kommt. Die Chancen stehen jedoch gut, dass dieses Problem bei der Übertragung der Technik in einen Sortierprozess apparativ, z. B. mit Dosierschleifen oder Drosselvorrichtungen gelöst und damit die Langzeitsensitivität des Analysators gewährleistet wird. Viele Versuche basierten auf der Unterscheidung von Proben. Diese konnte erfolgreich genutzt werden, um jeweils eine Sortierung zu steuern. Welche chemischen Spezies genau für die beobachteten Unterschiede verantwortlich waren und zu welcher expliziten Reaktionschemie es dabei gekommen ist, wurde nicht näher untersucht. Der Fokus lag mehr auf der Anwendung der Techniken. Zudem war die Aufklärung oben beschriebener Ursachen für die Lösung der eigentlichen Aufgabe, der Erkennung von Kontaminationen, nicht zwingend notwendig. Dennoch trägt die Klärung der Grundlagen der Differenzierung zum Verständnis der applizierten Methoden bei und lässt sich z. B. mit der Kernspinresonanz(NMR)-Spektroskopie oder hochaufgelöster Massenspektrometrie (MS) näher beschreiben. Beim Sonderfall des Holz-Kunststoff-Verbundwerkstoffs (WPC) wurde gezeigt, dass die Detektion und anschließende Separation entsprechend des enthaltenen Kunststofftyps möglich sind. Um diese neuen technologischen Erkenntnisse anzuwenden, damit WPC im großen Maßstab recycelt wird, muss der Verbundwerkstoff getrennt gesammelt werden. Dies ist umsetzbar, indem das Material nach der Nutzungsphase an den Verkäufer oder direkt an den Hersteller zurückgeht, wo es als Sekundärrohstoff zur Herstellung neuer WPC-Bauteile eingesetzt wird. Insgesamt stehen die Chancen also gut, dass der bestehende Prozess der Altholzaufbereitung mit entsprechenden Separationstechniken nach der Erkennung von Störstoffen mit chemischer Schnellanalytik dahingehend verbessert wird, dass mittel- bis langfristig der Anteil an stofflich verwertetem Altholz ansteigt.

8. Literaturverzeichnis

- [1] U. Mantau, U. Saal, K. Prins, F. Steierer, M. Lindner, H. Verkerk, J. Eggers, N. Leek, J. Oldenburger, A. Asikainen, P. Anttila, *Final Report - Real potential for changes in growth and use of EU forests*, EUwood, **2010**.
- [2] European-Panel-Federation, *EPF Annual Report*, **2013/2014**.
- [3] P. Meinschmidt, D. Berthold, R. Briesemeister, *Neue Wege der Sortierung und Wiederverwertung von Altholz*, Berliner Recycling- und Rohstoffkonferenz, TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, Neuruppin, **2013**.
- [4] *Gesetz für den Vorrang Erneuerbarer Energien (Erneuerbare-Energien-Gesetz - EEG)*, **2008**, zuletzt geändert am 22.07.2014.
- [5] E. Graf, *Zur Problematik der Verbrennung von mit Schutzmitteln behandeltem Holz*, Holz als Roh- und Werkstoff, 49, 291-297, **1991**.
- [6] *Siebzehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über die Verbrennung und die Mitverbrennung von Abfällen - 17. BImSchV)* **1990**, zuletzt geändert am 27.01.2009.
- [7] BAV, *Leitfaden der Altholzverwertung*, **2012**.
- [8] *AltholzV - Verordnung über Anforderungen an die Verwertung und Beseitigung von Altholz (Altholzverordnung)*, **2002**, zuletzt geändert am 24.02.2012.
- [9] *KrWG - Gesetz zur Förderung der Kreislaufwirtschaft und Sicherung der umweltverträglichen Bewirtschaftung von Abfällen (Kreislaufwirtschaftsgesetz)*, **2012**, zuletzt geändert am 24.02.2012.
- [10] *DepV - Verordnung über Deponien und Langzeitlager (Deponieverordnung)*, **2009**, zuletzt geändert am 02.05.2013.
- [11] *Europäische Deponierichtlinie*, (**1999/31/EG**), zuletzt geändert am 26.04.1999.
- [12] A. Schirp, A. Hellmann, B. Plinke, D. Mauruschat, *Recycling of WPC for the use as material*, Environmental protection in the wood processing industry, Göttingen, **2014**.
- [13] T. Salthammer, E. Uhde, *Organic Indoor Air Pollutants*, 2. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **2009**.
- [14] EUWID, *Marktbericht für Altholz*, Recycling und Entsorgung, 32, 22-23, **2013**.
- [15] M. Erbreich, *Die Aufbereitung und Wiederverwendung von Altholz zur Herstellung von Mitteldichten Faserplatten (MDF)*, Dissertation, Universität Hamburg, **2004**.
- [16] A. Schirp, A. Hellmann, *Formulation Optimization for Material Recovery of End-of-Life WPC-Recyclates*, 5th German WPC-Kongress, Köln, **2013**.
- [17] R. Kraft, *Zur chemisch-technologischen Verwertung von gebrauchten Holzwerkstoffen und Holzrinden*, Dissertation, Georg-August-Universität Göttingen, **2006**.
- [18] L. Högner, *Mechanische Dekontamination und Aufbereitung alter Holzfensterrahmen zur stofflichen Verwertung*, Hochschule Rosenheim, **2014**.
- [19] P. Meinschmidt, R. Briesemeister, D. Mauruschat, *Modern sorting techniques for increasing the share of recovered wood in particleboard production*, 9th European Wood-based Panel Symposium, Hannover, **2014**.
- [20] J. P. Lay, R. Marutzky, *Kompendium der Holzschutzmittelanalytik*, 1. Auflage, Springer VDI-Verlag, Düsseldorf, **2003**.
- [21] EUWID, *Kreislaufwirtschaftsgesetz fordert Impuls für Novellierung der Altholzverordnung*, Recycling und Entsorgung, 50 (23), 1-2, **2014**.
- [22] A. Voß, H. Willeitner, *Gesamtkonzept für die Entsorgung von schutzmittelhaltigen Hölzern: Abschlußbericht für das Forschungsvorhaben 145 06 76 "Entsorgung"*, Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft, **1994**.

- [23] U. Thurmann, *Erfassung und umwelttoxikologische Bewertung von ausgewählten Holzschutzmitteln in Althölzern*, Dissertation, Bremer Umwelt Institut, Christian-Albrechts-Universität Kiel, **1999**.
- [24] B. Gras, *Schadstoffe in Altholz*, *Hamburger Umweltbericht*, Behörde für Umwelt und Gesundheit, **2002**.
- [25] Deutsches Institut für Bautechnik (DIBt), *Verzeichnis der allgemeinen bauaufsichtlichen Zulassungen - Zulassungsbereich: Holzschutzmittel*, **22.10.2014**.
- [26] U. Schoknecht, J. Gunschera, A. Peyla, H.-N. Marx, G. Marx, G. Schwarz, *Holzschutzmittelanalytik - Daten- und Literaturzusammenstellung für Wirkstoffe in geprüften Holzschutzmitteln*, *Forschungsbericht*, **1998**.
- [27] E. Reichle, *Untersuchung von Altholz aus Altholzaufbereitungsanlagen in Bayern*, Bayrisches Landesamt für Umweltschutz, **1998**.
- [28] B. Müller, *Additive kompakt*, 1. Auflage, Vincentz Network, Hannover, **2009**.
- [29] C. Bockelmann, *Zusammensetzung, Sortierung und Verwertung von Altholz in der Bundesrepublik Deutschland*, Dissertation, TU Braunschweig, **1995**.
- [30] C. E. Bostrom, P. Gerde, A. Hanberg, B. Jernstrom, C. Johansson, T. Kyrklund, A. Rannug, M. Tornqvist, K. Victorin, R. Westerholm, *Cancer risk assessment, indicators, and guidelines for polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air*, *Environmental Health Perspectives*, **110**, 451-488, **2002**.
- [31] K. Srogi, *Monitoring of environmental exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons: a review*, *Environmental Chemistry Letters*, **5** (4), 169-195, **2007**.
- [32] A. Voß, *Chemischer Holzschutz - Wirkstoffe und Anwendungsbereiche - Künftige Entwicklung beim chemischen Holzschutz*, WKI-Bericht Nr. 36: Bestimmung von Holzschutzmitteln in Gebrauchtholz, Fraunhofer-Institut für Holzforschung Wilhelm-Klauditz-Institut, Braunschweig, **2000**.
- [33] T. W. Carr, *Plasma chromatography*, 1. Auflage, Plenum Press, New York, **1984**.
- [34] G. A. Eiceman, Z. Karpas, *Ion Mobility Spectrometry*, 2. Auflage, CRC Press Taylor & Francis, Boca Raton, **2005**.
- [35] A. Schumann, *Untersuchungen zur Leistungsfähigkeit der Ionenmobilitätsspektrometrie als Detektionsverfahren für flüchtige Thermolyseprodukte bei der Entstehung von Bränden*, Dissertation, Gerhard-Mercator-Universität-Duisburg, **2001**.
- [36] H. Schmidt, *Detektion chlorierter und fluorierter Verbindungen mit Hilfe der Ionenbeweglichkeitsspektrometrie*, Dissertation, Universität Dortmund, **2003**.
- [37] V. Ruzsanyi, J. I. Baumbach, S. Sielemann, P. Litterst, M. Westhoff, L. Freitag, *Detection of human metabolites using multi-capillary columns coupled to ion mobility spectrometers*, *Journal of Chromatography A*, **1084** (1), 145-151, **2005**.
- [38] R. Garrido-Delgado, L. Arce, M. Valcárcel, *Multi-capillary column-ion mobility spectrometry: a potential screening system to differentiate virgin olive oils*, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **402** (1), 489-498, **2012**.
- [39] I. A. Buryakov, E. V. Krylov, A. L. Makas, E. G. Nazarov, V. V. Pervukhin, U. Kh Rasulev, *Separation of ions according to mobility in a strong AC electric field*, *Soviet Technical Physics Letters*, **17** (6), 446-447, **1991**.
- [40] I. A. Buryakov, E. V. Krylov, E. G. Nazarov, U. Rasulev, *A new method of separation of multi-atomic ions by mobility at atmospheric pressure using a high-frequency amplitude-asymmetric strong electric field*, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, **128** (3), 143-148, **1993**.
- [41] R. W. Purves, R. Guevremont, S. Day, C. W. Pipich, M. S. Matyjasczyk, *Mass spectrometric characterization of a high-field asymmetric waveform ion mobility spectrometer*, *Review of Scientific Instruments*, **69** (12), 4094-4105, **1998**.

- [42] R. Guevremont, R. W. Purves, *High field asymmetric waveform ion mobility spectrometry-mass spectrometry: An investigation of leucine enkephalin ions produced by electrospray ionization*, Journal of the American Society for Mass Spectrometry, *10* (6), 492-501, **1999**.
- [43] F. Li, Z. Xie, H. Schmidt, S. Sielemann, J. I. Baumbach, *Ion mobility spectrometer for online monitoring of trace compounds*, Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, *57* (10), 1563-1574, **2002**.
- [44] A. Wilks, M. Hart, A. Koehl, J. Somerville, B. Boyle, D. Ruiz-Alonso, *Characterization of a miniature, ultra-high-field, ion mobility spectrometer*, International Journal for Ion Mobility Spectrometry, *15* (3), 199-222, **2012**.
- [45] A. A. Shvartsburg, R. D. Smith, A. Wilks, A. Koehl, D. Ruiz-Alonso, B. Boyle, *Ultrafast Differential Ion Mobility Spectrometry at Extreme Electric Fields in Multichannel Microchips*, Analytical Chemistry, *81* (15), 6489-6495, **2009**.
- [46] M. Otto, *Analytische Chemie*, 4. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **2011**.
- [47] R. W. Kessler, *Prozessanalytik*, 1. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [48] H. Günzler, H. U. Gremlich, *IR-Spektroskopie*, 4. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **2012**.
- [49] M. Schwanninger, J. C. Rodrigues, K. Fackler, *A review of band assignments in near infrared spectra of wood and wood components* Journal of Near Infrared Spectroscopy, *19*, 287-308, **2011**.
- [50] W. Kaye, *Near-infrared spectroscopy: I. Spectral identification and analytical applications*, Spectrochimica Acta, *6* (4), 257-E252, **1954**.
- [51] D. Mauruschat, J. Aderhold, B. Briesemeister, P. Meinschmidt, B. Plinke, *Schnellerkennung von Holzschutzmitteln beim Recycling von Altholz mit GC-FAIMS, RFA und NIRS*, Deutsche Holzschutztagung (ISBN 978-3-95404-767-3), Cuvillier, Braunschweig, **2014**.
- [52] D. Urban, *Altholz als Rohstoff - Kaskadennutzung mit Hightech vorantreiben*, Holzkurier, Nr. 42, Österreichischer Agrarverlag, Wien, **16.10.2014**.
- [53] N. Krawczyk, *Instrumentarium für eine lange Gebrauchstauglichkeit - Deutsche Holzschutztagung*, Holz-Zentralblatt, Nr. 43, DRW-Verlag Weinbrenner, Leinfelden-Echterdingen, **24.10.2014**.
- [54] D. Mauruschat, B. Plinke, J. Aderhold, J. Gunschera, P. Meinschmidt, T. Salthammer, *Application of near-infrared spectroscopy for the fast detection and sorting of waste wood treated with wood preservatives and wood plastic composite*, Wood Science and Technology, **2014**.
- [55] D. Mauruschat, J. Aderhold, B. Plinke, P. Meinschmidt, *NIR Spectral Imaging for the In-line Detection of Preservatives in Recovered Wood*, Application of NIR spectroscopy for wood science and technology research (ISBN 9788890406478), SISNIR, San Michele all'Adige, **2014**.
- [56] D. Mauruschat, B. Plinke, P. Meinschmidt, *Sortierung von Altholz mit Nahinfrarotspektroskopie*, 8. Interdisziplinäres Doktorandenseminar (ISBN 978-3-9816380-1-1), BAM, Berlin, **2014**.
- [57] D. Mauruschat, B. Plinke, *Sortierung von Altholz mit NIR-Spectral-Imaging*, 8. Kolloquium Prozessanalytik (ISBN 978-3-9816380-1-1), Berlin, **2012**.
- [58] M. Asbach, D. Mauruschat, B. Plinke, *Understanding multi-spectral images of wood particles with matrix factorization*, Optical Characterization of Materials (OCM) Karlsruhe, **2013**.
- [59] B. Plinke, D. Mauruschat, *Abtrennung PVC-haltiger WPC mit Hilfe von Nahinfrarot-Spektroskopie in einer Sortieranlage*, iVTH Kurzbericht, **2014**.
- [60] Recycling Portal, *Fraunhofer zeigt NIR-Sortiersystem auf der IFAT 2014*, <http://recyclingportal.eu/Archive/2672>, Recycling Portal, **02.04.2014**.

- [61] D. Mauruschat, A. Schumann, P. Meinlschmidt, J. Gunschera, T. Salthammer, *Application of gas chromatography - field asymmetric ion mobility spectrometry (GC-FAIMS) for the detection of organic preservatives in wood*, International Journal for Ion Mobility Spectrometry, 17 (1), 1-9, **2014**.
- [62] D. Mauruschat, A. Schumann, P. Meinlschmidt, J. Gunschera, T. Salthammer, *Application of gas chromatography - field asymmetric ion mobility spectrometry (GC-FAIMS) for the detection of organic preservatives in wood*, International Society of Ion Mobility Spectrometry (ISIMS) -conference, Boppard, **2013**.
- [63] D. Mauruschat, A. Schumann, *Schnellerkennung organischer Holzschutzmittel mit GC-FAIMS*, 5. Anwendertreffen Ionenmobilitätsspektrometrie, Essen, **2014**.
- [64] L. Axrup, K. Markides, T. Nilsson, *Using miniature diode array NIR spectrometers for analysing wood chips and bark samples in motion*, Journal of Chemometrics, 14 (5-6), 561-572, **2000**.
- [65] S. Tsuchikawa, *A Review of Recent Near Infrared Research for Wood and Paper*, Applied Spectroscopy Reviews, 42 (1), 43-71, **2007**.
- [66] W. Kessler, *Multivariate Datenanalyse für die Pharma-, Bio- und Prozessanalytik: ein Lehrbuch*, 1. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [67] A. Savitzky, M. J. E. Golay, *Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures*, Analytical Chemistry, 36 (8), 1627-1639, **1964**.
- [68] E. Arias-Castro, D. L. Donoho, *Does Median Filtering Truly Preserve Edges Better Than Linear Filtering?*, Annals of Statistics, 37 (3), 1172-1206, **2009**.
- [69] X. Liu, S. Nacson, A. Grigoriev, P. Lynds, J. Pawliszyn, *A new thermal desorption solid-phase microextraction system for hand-held ion mobility spectrometry*, Analytica Chimica Acta, 559 (2), 159-165, **2006**.
- [70] H. Borsdorf, S. Roetering, E. G. Nazarov, C. Weickhardt, *Rapid screening of pesticides from fruit surfaces: preliminary examinations using a laser desorption - differential mobility spectrometry coupling*, International Journal for Ion Mobility Spectrometry, 12 (1), 15-22, **2009**.
- [71] R. DeBono, A. Grigoriev, R. Jackson, R. James, F. Kuja, A. Loveless, T. Le, S. Nacson, A. Rudolph, S. Yin, *Rapid analysis of pesticides on imported fruits by GC-IONSCAN*, International Journal for Ion Mobility Spectrometry, 4 (1), 16-19, **2000**.
- [72] A. H. Lawrence, J. R. Barbour, R. Sutcliffe, *Identification of wood species by ion mobility spectrometry*, Analytical Chemistry, 63 (13), 1217-1221, **1991**.
- [73] A. Schumann, C. Lenth, J. Hasener, V. Steckel, *Detection of volatile organic compounds from wood-based panels by gas chromatography-field asymmetric ion mobility spectrometry (GC-FAIMS)*, International Journal for Ion Mobility Spectrometry, 15 (3), 157-168, **2012**.
- [74] S. Himmel, C. Mai, A. Schumann, J. Hasener, V. Steckel, C. Lenth, *Determination of formaldehyde release from wood-based panels using SPME-GC-FAIMS*, International Journal for Ion Mobility Spectrometry, 17 (2), 55-67, **2014**.
- [75] A. B. Kanu, H. H. Hill Jr, *Ion mobility spectrometry detection for gas chromatography*, Journal of Chromatography A, 1177 (1), 12-27, **2008**.
- [76] J. Rasmussen, C. Felby, S. Prasad, H. Schmidt, G. Eiceman, *Rapid detection of propiconazole and tebuconazole in wood by solid phase desorption: ion mobility spectrometry*, Wood Science and Technology, 45 (2), 205-214, **2011**.
- [77] W. Schröder, G. Matz, J. Kübler, *Fast detection of preservatives on waste wood with GC/MS, GC/ECD, and ion mobility spectrometry*, Field Analytical Chemistry and Technology, 2 (5), 287-297, **1998**.
- [78] M. A. Baim, H. H. Hill Jr, *Halogenated Compound Response In An Oxygen Doped Ion Mobility Detector For Capillary Gas Chromatography*, Journal of High Resolution Chromatography, 6 (1), 4-10, **1983**.

- [79] M. Vogt, A. Schulze, *Qualitätskontrolle bei der Altholzverwertung unter Verwendung von Schnellerkennungsmethoden, AIF-FV*, Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V. (IUTA) Duisburg, Fraunhofer-Institut für Holzforschung - Wilhelm-Klauditz-Institut (WKI) Braunschweig, **2005**.
- [80] M. Vogt, J. Wylamrzy, A. Schulze, *Fast Detecting Methods As Instruments For The Quality Assurance Of Recovered Wood*, European COST E31 Conference, University Studio Press, Thessaloniki, **2004**.
- [81] R. K. Ritchie, A. Rudolph, *Environmental applications for ion mobility spectrometry*, Third International Workshop on Ion Mobility Spectrometry, Galveston, TX, USA, **1995**.
- [82] A. Buhr, C. Genning, T. Salthammer, *Trace analysis of pentachlorophenol (PCP) in wood and wood-based products--comparison of sample preparation procedures*, Fresenius J Anal Chem, **367** (1), 73-78, **2000**.
- [83] D. Jones, A. G. Brenton, D. E. Games, A. H. Brittain, S. Taylor, D. Kennedy, P. Smith, *Ion mobility spectrometry as a detection technique for the separation sciences*, Rapid Communications in Mass Spectrometry, **7** (6), 561-566, **1993**.
- [84] F. W. Karasek, *Plasma chromatography of the polychlorinated biphenyls*, Analytical Chemistry, **43** (14), 1982-1986, **1971**.
- [85] R. H. St. Louis, H. H. Hill, *Electron capture ion mobility spectrometry for the selective detection of chlorinated and brominated species after capillary gas chromatography*, Journal of High Resolution Chromatography, **13** (9), 628-632, **1990**.
- [86] A. Sandak, J. Sandak, W. Prądyński, M. Zborowska, M. Negri, *Near infrared spectroscopy as a tool for characterization of wood surface*, Folia Forestalia Polonica - Series B, **40**, 31-40, **2009**.
- [87] P. Tatzer, M. Wolf, T. Panner, *Industrial application for inline material sorting using hyperspectral imaging in the NIR range*, Real-Time Imaging, **11**, 99-107, **2005**.
- [88] P. J. de Groot, G. J. Postma, W. J. Melssen, L. M. C. Buydens, *Validation of remote, on-line, near-infrared measurements for the classification of demolition waste*, Analytica Chimica Acta, **453** (1), 117-124, **2002**.
- [89] H. Kasprzyk, S. Proszkyk, *Quantitative Analysis With The Aid Of NIR Spectroscopy Of Some Components Used For Production Of PVAC Wood Adhesives*, Folia Forestalia Polonica, **35** (B), 37-47, **2004**.
- [90] B. Plinke, D. Ben-Yacov, *Detection of adhesives on wood surfaces: Spatially resolved monitoring of adhesive application*, Adhesion Adhesives & Sealants, (4), 25-29, **2010**.
- [91] C. Kniest, *Charakterisierung von Span-Leim-Gemischen mittels NIR-Spektroskopie*, Holz als Roh- und Werkstoff, **50**, 73-78, **1992**.
- [92] R. W. Kessler, T. Reinhardt, W. Kessler, H. Zimmer, *Adaptive Processing of Wood for Fibreboards by High Level Spectroscopic On-Line Control*, 4th European Panel Products Symposium, Ilandudno, UK, **2000**.
- [93] R. Feldhoff, T. Hith-Fehre, K. Cammann, *Detection of inorganic wood preservatives on timber by near infrared spectroscopy*, Journal of Near Infrared Spectroscopy, **6**, A171-A173, **1998**.
- [94] R. Meder, N. Ebdon, *Quality Control of H2F Treated Timber via NIR Spectroscopy*, Project No: PNB204-1011, **2013**.
- [95] M. A. Bouslamti, M. A. Irle, C. Belloncle, V. Salvador, S. Hulot, B. Caron, E. M. Qannari, *Classification of treated wood using Fourier transform near infrared spectroscopy and multivariate data analysis*, International Wood Products Journal, **4** (2), 116-121, **2013**.
- [96] A. Taylor, J. Lloyd, *Potential of near infrared spectroscopy to quantify boron concentration in treated wood*, Forest Products Journal, **57**, 116-117, **2007**.

- [97] C.-L. So, S. T. Lebow, L. H. Groom, T. G. Rials, *The Application of Near Infrared (NIR) Spectroscopy to Inorganic Preservative-Treated Wood*, Wood and Fiber Science, 36 (3), 329-336, **2004**.
- [98] Pöyry, *Automated sorting of treated wood waste*, WRAP: MDD015, **2009**.
- [99] P. J. de Groot, G. J. Postma, W. J. Melssen, L. M. C. Buydens, *Selecting a representative training set for the classification of demolition waste using remote NIR sensing*, Analytica Chimica Acta, 392 (1), 67-75, **1999**.
- [100] P. Meinlschmidt, B. Plinke, *Optical Infrared Detection of Contaminations in Recovered Wood*, Sensor Based Sorting 2012, Aachen, **2012**.
- [101] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 7. Auflage, Thieme, **2005**.
- [102] R. Noll, *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, 1. Auflage, Springer, Berlin, Heidelberg, **2012**.
- [103] J. Anzano, B. Bonilla, B. Montull-Ibor, J. Casas-González, *Plastic identification and comparison by multivariate techniques with laser-induced breakdown spectroscopy*, Journal of Applied Polymer Science, 121 (5), 2710-2716, **2011**.
- [104] C. Fricke-Begemann, N. Graf, *Lasereinsatz im Recycling*, Optik & Photonik, 6 (3), 47-51, **2011**.
- [105] M. Z. Martin, N. Labbé, S. D. Wullschleger, T. G. Rials, *Developing Laser Induced Breakdown Spectroscopy as a high throughput technique for quantifying the elemental composition of preservatives-treated wood*, Spectrochimica Acta, B (60), 1179-1185, **2005**.
- [106] K. Löbe, H. Lucht, *Laserspektroskopische Online-Analytik von Althölzern*, LaborPraxis, (11), 82-87, **1997**.
- [107] A. Uhl, K. Loebe, L. Kreuchwig, *Fast analysis of wood preservers using laser induced breakdown spectroscopy*, Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 56 (6), 795-806, **2001**.
- [108] K. Yasuda, M. Tanaka, Y. Deguchi, *Basic evaluation of sorting technologies for CCA treated wood waste*, WIT Transactions on Biomedicine and Health, 10, 319-327, **2006**.
- [109] B. Beckhoff, B. Kanngießer, N. Langhoff, R. Wedell, H. Wolff, *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*, 1. Auflage, Springer, Heidelberg, Berlin, **2007**.
- [110] R. Briesemeister, *Analyzing the suitability of X-ray fluorescence (XRF) devices for detecting foreign material in recovered wood*, Diplomarbeit, TU Clausthal, **2013**.
- [111] S.-M. Kang, W.-M. Koo, K.-M. Kim, J.-Y. Park, K.-M. Kim, *Evaluating non-destructive portable X-ray Fluorescence (XRF) method for preservative treated wood in service*, 17th International Nondestructive Testing and Evaluation of Wood Symposium, Sopron, **2011**.
- [112] W. Schröder, J. Kübler, G. Matz, *Measurement Strategies for Fast On-Site Separation of Waste Wood treated with Wood Preservatives*, AT-ONSITE, San Antonio, **1999**.
- [113] C. N. Block, T. Shibata, H. Solo-Gabriele, T. Townsend, *Use of handheld X-ray fluorescence spectrometry units for identification of arsenic in treated wood*, Environmental Pollution, 148 (2), 627-633, **2007**.
- [114] A. Hasan, J. Schindler, H. Solo-Gabriele, T. G. Townsend, *Online sorting of recovered wood waste by automated XRF-technology. Part I: Detection of preservative-treated wood waste*, Waste Management, 31, 688-694, **2011**.
- [115] A. Hasan, H. Solo-Gabriele, T. G. Townsend, *Online sorting of recovered wood waste by automated XRF-technology: Part II. Sorting efficiencies*, Waste Management, 31, 695-704, **2011**.

- [116] R. S. Blake, P. S. Monks, A. M. Ellis, *Proton-Transfer Reaction Mass Spectrometry*, Chemical Reviews, 109 (3), 861-896, **2009**.
- [117] A. Hansel, A. Jordan, R. Holzinger, P. Prazeller, W. Vogel, W. Lindinger, *Proton-transfer reaction mass spectrometry: online trace gas-analysis at the ppb level*, International Journal of Mass Spectrometry, 149, 609-619, **1995**.
- [118] T. Schripp, S. Etienne, C. Fauck, F. Fuhrmann, L. Märk, T. Salthammer, *Application of proton-transfer-reaction-mass-spectrometry for Indoor Air Quality research*, Indoor Air, 24 (2), 178-189, **2013**.
- [119] A. Vesin, G. Bouchoux, E. Quivet, B. Temime-Roussel, H. Wortham, *Use of the HS-PTR-MS for online measurements of pyrethroids during indoor insecticide treatments*, Analytical and Bioanalytical Chemistry, 403 (7), 1907-1921, **2012**.
- [120] S. L. Dexheimer, *Terahertz Spectroscopy: Principles and Applications*, 1. Auflage, CRC Press Taylor & Francis, Boca Raton, **2007**.
- [121] D. Mittleman (Ed.), *Sensing with terahertz radiation*, 1. Auflage, Springer, Heidelberg, **2003**.
- [122] H. Langhals, D. Zgela, T. Schlücker, *High Performance Recycling of Polymers by Means of Their Fluorescence Lifetimes*, Green and Sustainable Chemistry, 4, 144-150, **2014**.
- [123] R. Kaltofen, *Tabellenbuch Chemie*, 13. Auflage, Verlag Harri Deutsch, Thun, **1998**.
- [124] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, 7. Auflage, de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [125] PPDB: Pesticide Properties DataBase, <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/index.htm>, University of Hertfordshire, **17.11.2014**.
- [126] W. Paulus, *Directory of microbicides for the protection of materials: a handbook*, 1. Auflage, Springer, Dordrecht, **2005**.
- [127] M. G. Müller, H. K. Cammenga, T. Salthammer, E. Uhde, *Biocides In The Indoor Environment: Correlation Of Saturation Vapor Pressure And Test Chamber Experiments For Estimation Of Concentrations In Indoor Air*, Fresenius Environmental Bulletin, 12 (6), 497-502, **2003**.
- [128] F. A. Esteve-Turrillas, A. Pastor, M. De La Guardia, *Use of semipermeable membrane devices for monitoring pesticides in indoor air*, Journal of AOAC International, 92 (5), 1557-1565, **2009**.
- [129] A. Boehncke, K. Martin, M. G. Müller, H. K. Cammenga, *The Vapor Pressure of Lindane (γ -1,2,3,4,5,6-Hexachlorocyclohexane): A Comparison of Knudsen Effusion Measurements with Data from Other Techniques*, Journal of Chemical & Engineering Data, 41 (3), 543-545, **1996**.
- [130] T. G. Carswell, H. K. Nason, *Properties and uses of pentachlorophenol*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 30 (6), 622-626, **1938**.
- [131] D. Mackay, W. Y. Shiu, K.-C. Ma, S. C. Lee, *Handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals, Vol. 1*, 2. Auflage, CRC Press Taylor & Francis, Boca Raton, FL, **2006**.
- [132] DIN EN ISO 17294-2:2004, *Wasserbeschaffenheit - Anwendung der induktiv gekoppelten Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) - Teil 2: Bestimmung von 62 Elementen*.
- [133] DIN 38414-20:1996, *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Schlamm und Sedimente (Gruppe S) - Teil 20: Bestimmung von 6 polychlorierten Biphenylen (PCB)*, 1996-01.
- [134] K. Ballschmiter, M. Zell, *Analysis of polychlorinated biphenyls (PCB) by glass capillary gas chromatography*, Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie, 302 (1), 20-31, **1980**.

- [135] DIN 32645-11:2008, *Chemische Analytik - Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen - Begriffe, Verfahren, Auswertung.*
- [136] K. Molt, U. Telgheder, *Berechnung der Verfahrensstandardabweichung und Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze aus einer Kalibrierung gemäß DIN 32645*, Universität Duisburg-Essen, Fachgebiet Instrumentelle Analytische Chemie, **2010**.
- [137] B. Czarnik-Matusiewicz, T. Zeegers-Huyskens, *Mid- and near-infrared study of the hydrogen-bonded complexes between pentachlorophenol and proton acceptors*, Journal of Physical Organic Chemistry, 13 (5), 237-243, **2000**.

Anhang

Anhang 1 – Gemittelte Ergebnisse aus drei Wiederholungen der gravimetrischen Messungen der Sortierversuche von WPC unterschiedlicher Kunststofftypen (Kapitel 5.3.2, S. 80)*

Masse [g]	Eingang		1. Schritt						2. Schritt					
	abs	rel	Auswurf			Durchlass			Auswurf			Durchlass		
			abs	rel	Anteil an Eingang	abs	rel	Anteil an Eingang	abs	rel	Anteil an Eingang	abs	rel	Anteil an Eingang
WPC-PE	1030,3	64,6%	104,1	20,9%	10,1%	922,4	86,9%	89,5%	7,8	2,2%	0,8%	109,6	63,1%	10,6%
WPC-PP	424,9	26,6%	374,4	75,2%	88,1%	50,5	4,8%	11,9%	348,9	97,1%	82,1%	48,0	27,6%	11,3%
Holz	140,3	8,8%	19,1	3,8%	13,6%	88,7	8,4%	63,2%	2,6	0,7%	1,9%	16,1	9,3%	11,5%

* abs= absolut gemessene Masse, rel= relative Masse bezogen auf die Gesamtmasse der Fraktion (Input, Auswurf oder Durchlauf), Anteil an Eingang= relative Masse bezogen auf die Masse des jeweiligen Bestandteils im Eingang

Anhang 2 – Gemittelte Ergebnisse aus drei Wiederholungen der gravimetrischen Messungen der Sortierversuche von WPC unterschiedlicher Kunststofftypen mit unterschiedlicher Förderbandgeschwindigkeit (Kapitel 5.3.2, S. 80)*

Masse [g]	Eingang		1. Schritt					
	abs	rel	Auswurf			Durchlass		
			abs	rel	Anteil an Eingang	abs	rel	Anteil an Eingang
WPC-PE	1049,6	64,4%	59,4	13,4%	5,7%	1003,3	82,6%	95,6%
WPC-PP	425,0	26,1%	363,3	81,8%	85,5%	65,6	5,4%	15,4%
Holz	155,5	9,5%	21,3	4,8%	13,7%	145,5	12,0%	93,6%

@ 1,88 m/s

Masse [g]	Eingang		1. Schritt					
	abs	rel	Auswurf			Durchlass		
			abs	rel	Anteil an Eingang	abs	rel	Anteil an Eingang
WPC-PE	1052,1	64,9%	56,2	11,9%	5,3%	996,1	85,1%	94,7%
WPC-PP	414,1	25,6%	389,5	82,2%	94,1%	35,0	3,0%	8,5%
Holz	154,0	9,5%	28,0	5,9%	18,1%	139,2	11,9%	90,4%

@ 1,58 m/s

Masse [g]	Eingang		1. Schritt						@ 0,93 m/s
	abs	rel	Auswurf			Durchlass			
			abs	rel	Anteil an Eingang	abs	rel	Anteil an Eingang	
WPC-PE	1055,6	63,9%	38,4	9,2%	3,6%	1012,4	82,4%	95,9%	
WPC-PP	425,2	25,8%	362,0	87,1%	85,1%	62,9	5,1%	14,8%	
Holz	170,2	10,3%	15,1	3,6%	8,8%	153,8	12,5%	90,4%	

Anhang 3 – Gemittelte Ergebnisse aus drei Wiederholungen der gravimetrischen Messungen der Sortierversuche von holzschutzmittelbehandeltem Holz (mit PCP und Cu, Kapitel 5.3.8, S. 98)*

Masse [g]	Eingang		1. Schritt						2. Schritt					
	abs	rel	Auswurf			Durchlass			Auswurf			Durchlass		
			abs	rel	Anteil an Eingang	abs	rel	Anteil an Eingang	abs	rel	Anteil an Eingang	abs	rel	Anteil an Eingang
unbehandelt	397,3	85,2%	55,2	49,6%	13,9%	341,6	96,2%	86,0%	47,1	82,1%	11,8%	294,7	98,9%	74,2%
behandelt	69,0	14,8%	56,1	50,4%	81,4%	13,4	3,8%	19,5%	10,3	17,9%	14,9%	3,2	1,1%	4,6%

Anhang 4 – Gemittelte Ergebnisse aus drei Wiederholungen der gravimetrischen Messungen der Sortierversuche von holzschutzmittelbehandeltem Holz mit umgekehrter Sortierentscheidung (mit PCP und Cu, Kapitel 5.3.8, S. 98)*

Masse [g]	Eingang		1. Schritt						2. Schritt					
	abs	rel	Auswurf			Durchlass			Auswurf			Durchlass		
			abs	rel	Anteil an Eingang	abs	rel	Anteil an Eingang	abs	rel	Anteil an Eingang	abs	rel	Anteil an Eingang
unbehandelt	396,2	85,1%	345,9	97,3%	87,3%	47,1	43,9%	11,9%	302,0	98,9%	76,2%	44,9	88,0%	11,3%
behandelt	69,6	14,9%	9,6	2,7%	13,8%	60,1	56,1%	86,4%	3,4	1,1%	4,9%	6,1	12,0%	8,8%

Anhang 5 – Gemittelte Ergebnisse aus drei Wiederholungen der gravimetrischen Messungen der Sortierversuche von holzschutzmittel-behandeltem Holz (mit PCP, Kapitel 5.3.8, S. 98)*

Masse [g]	Eingang		1. Schritt						2. Schritt					
	abs	rel	Auswurf			Durchlass			Auswurf			Durchlass		
	abs	rel	abs	rel	Anteil an Eingang	abs	rel	Anteil an Eingang	abs	rel	Anteil an Eingang	abs	rel	Anteil an Eingang
unbehandelt	397,1	89,3%	102,5	76,2%	25,8%	293,2	95,2%	73,8%	57,4	89,6%	14,4%	235,9	96,2%	59,4%
behandelt	47,8	10,7%	32,0	23,8%	67,0%	14,9	4,8%	31,2%	6,7	10,4%	13,9%	9,3	3,8%	19,4%

Anhang 6 – Gemittelte Ergebnisse aus drei Wiederholungen der gravimetrischen Messungen der Sortierversuche von holzschutzmittel-behandeltem Holz (mit Borax, Kapitel 5.3.8, S. 98)*

Masse [g]	Eingang		1. Schritt						2. Schritt					
	abs	rel	Auswurf			Durchlass			Auswurf			Durchlass		
	abs	rel	abs	rel	Anteil an Eingang	abs	rel	Anteil an Eingang	abs	rel	Anteil an Eingang	abs	rel	Anteil an Eingang
unbehandelt	397,6	95,6%	62,9	85,2%	15,8%	334,1	97,8%	84,0%	67,7	93,5%	17,0%	264,5	98,5%	66,5%
behandelt	18,5	4,4%	10,9	14,8%	58,9%	7,6	2,2%	41,1%	4,7	6,5%	25,4%	3,9	1,5%	21,1%

Anhang 7 – Gemittelte Ergebnisse aus drei Wiederholungen der gravimetrischen Messungen der Sortierversuche von Altholz zur Abtrennung von Kunststoffen (Kapitel 5.3.5, S. 88)*

Masse [g]	Eingang		1. Schritt						2. Schritt					
	abs	rel	Auswurf			Durchlass			Auswurf			Durchlass		
	abs	rel	abs	rel	Anteil an Eingang	abs	rel	Anteil an Eingang	abs	rel	Anteil an Eingang	abs	rel	Anteil an Eingang
Gereinigte Fraktion	475,0	94,1%	370,4	99,8%	78,0%	95,8	86,7%	20,2%	88,9	99,3%	18,7%	11,1	28,5%	2,3%
Verunreinigungen	29,9	5,9%	0,9	0,2%	2,8%	14,7	13,3%	49,2%	0,6	0,7%	2,0%	27,8	71,5%	92,8%

Lebenslauf

Angaben zur Person

Vor- und Nachname: Dirk Mauruschat
Geburtsdatum: 03.09.1986
Geburtsort: Freiberg
Nationalität: Deutsch

Berufserfahrung

2012-2015 Doktorand am Fraunhofer-Institut für Holzforschung –
Wilhelm-Klauditz-Institut (WKI) in Braunschweig in der
Abteilung Verfahrens- und Systemtechnik Holzwerkstoffe
2011 Diplomand bei der Volkswagen AG am Standort Wolfsburg in
der Abteilung Konzern-Qualitätssicherung
2009-2011 Hilfwissenschaftler an den Instituten für Analytische Chemie
und Technische Chemie der Technischen Universität Bergaka-
demie Freiberg
2006 Praktikant bei der Freiburger Compound Materials GmbH in der
Abteilung Materialvorbereitung
2005-2006 Grundwehrdienst bei der Bundeswehr an den Standorten
Strausberg und Holzdorf bei der Luftwaffe

Studium und Schule

2012-2015 Promotion an der Technischen Universität Braunschweig in der
Fachrichtung Ökologische und Nachhaltige Chemie
2006-2011 Studium der Chemie an der Technischen Universität
Bergakademie Freiberg mit der Vertiefung Analytische Chemie
mit dem Abschluss Diplom-Chemiker
2005 Abitur am Rüleingymnasium Freiberg